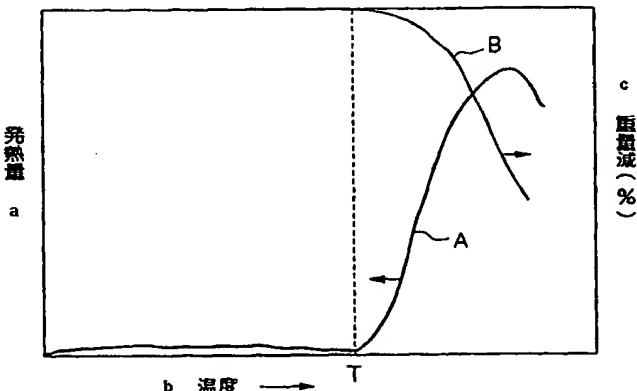




(51) 国際特許分類7 H01M 4/58	A1	(11) 国際公開番号 WO00/22687 (43) 国際公開日 2000年4月20日(20.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05614 (22) 国際出願日 1999年10月12日(12.10.99) (30) 優先権データ 特願平10/287397 1998年10月9日(09.10.98) JP 60/121,436 1999年2月23日(23.02.99) US (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 西村邦夫(NISHIMURA, Kunio)(JP/JP) 須藤彰孝(SUDOH, Akinori)(JP/JP) 外輪千明(SOTOWA, Chiaki)(JP/JP) 〒210-0858 神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和電工株式会社 総合研究所 生産技術センター内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: CARBONACEOUS MATERIAL FOR CELL AND CELL CONTAINING THE CARBONACEOUS MATERIAL (54)発明の名称 電池用炭素材料及び該炭素材料を用いた電池 <div style="text-align: center;">  <p>a...QUANTITY OF HEAT GENERATED b...TEMPERATURE c...WEIGHT LOSS (%)</p> </div> (57) Abstract A carbonaceous material which is a graphite powder having a specific surface area of 3 m ² /g or smaller, an aspect ratio of 6 or lower, and a tap density of 0.8 g/cm ³ or higher, or having a tap density of 0.8 g/cm ³ or higher and an oxidation initiation temperature of 600 °C or higher, or having a bulk density of 0.8 g/cm ³ or higher, a specific surface area of 3 m ² /g or smaller, and an electrical resistivity in a specific powdery state of 0.06 Ωcm or lower; and a cell containing it as a negative electrode material. The cell has a large discharge capacity, excellent suitability for charge/discharge cycles, and a high charge/discharge efficiency.		

(57)要約

炭素材料として比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、アスペクト比が6以下、タッピング嵩密度が $0.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の黒鉛粉末、またタッピング嵩密度が $0.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、酸化開始温度が 600°C 以上の黒鉛粉末あるいは嵩密度が $0.8\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特定の状態における粉末電気比抵抗が $0.06\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以下である黒鉛粉末及びそれらを負極材として用いた電池である。こうして得られた電池は、放電容量、サイクル特性、充放電効率が低い。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CV	キャプヴェ					ZW	ジンバブエ

明細書

電池用炭素材料及び該炭素材料を用いた電池

技術分野

本発明は、リチウム電池用炭素材料に関し、特に放電容量及び充放電効率が高く、サイクル特性に優れたリチウム電池用炭素材料に関する。

本明細書は日本国への特許出願（特願平 10-287397）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取りこまれるものとする。

背景技術

近年、携帯電話、小型ビデオカメラ、携帯型ノートパソコン等のポータブル機器の発展が著しく、それに使用する電源としてNi-水素二次電池やリチウム二次電池等の小型二次電池の需要が高まっている。

特に最も卑な金属であるリチウムを用いた非水溶媒系のリチウム電池は、小型、軽量、かつ高エネルギー密度の電池を実現できる可能性が高く、盛んに開発されている。

しかし金属リチウムを負極として用いたリチウム二次電池は、充放電を繰り返すことにより、デンドライト状の針状リチウム結晶を生じやすく、それがセパレーターを突き破って短絡しショートすることがあった。

その問題を解決する有効な方法として、負極に炭化あるいは黒鉛化された炭素材料を用い、リチウムイオンを含有する非水溶媒を電解液とするリチウムイオン二次電池が提案され実用化されている。

すなわち、炭素内にリチウムイオンがドーピング、挿入（インターカレーション）等をした場合充電、脱ドーピング、放出（デインターカレーション）した場合放電となるように充放電反応を起こさせることで、金属リチウムの析出を抑制し、完全に使用することを可能にしたのである。ただしこの反応機構については盛んに研究されているものの現時点では完全に解明されていない。このリチウム二次電池は負極に天然黒鉛、人造黒鉛、ピッチ系炭素粒子、ピッチ系炭素繊維、気相法炭素繊維から、更に難黒鉛系の低温処理焼成品などの炭素材料を、その活

物質にリチウムを用いる。

リチウム電池において放電容量を高めるためには、できるだけ炭素内に取込まれるリチウムの量を多くする必要がある。また取込まれたリチウムは放電時に容易に放出される必要があり、この取込みと放出とが円滑に行われ、繰り返しのよっても両者のバランスがあまり変わらないのが望ましい。それによって電流効率が高く、またサイクル寿命が長くなる。

炭素（黒鉛）材料に取込まれるリチウムの量は黒鉛の結晶性が高い程多くなると云われている。一般に黒鉛の結晶性は、黒鉛化温度が高い程よくなるが、通常黒鉛化温度は3200℃位が限度であり、温度条件だけでは黒鉛の結晶化には一定の限界がある。これを打開するために特開平8-31422に記載された方法では、炭素粉末にほう素（B）を添加し、黒鉛化処理することにより結晶性を上げている。また特開平9-259886に記載された方法では、特殊な炭素を処理することにより黒鉛粉末の結晶性をよくするとともに比表面積を小さくしている。

リチウム電池において黒鉛粉末はバインダーを用いてペーストにし、これを金属箔又は金属メッシュ等に塗布成形して電極（負極）にされるが、その粉末は比表面積が小さい方が望ましいとされている。その理由は、黒鉛の粉末表面には電解液等からなる不動態皮膜が形成され、それが粉末の比表面積が大きくなるにしたがって多くなるからである。この不動態皮膜の生成は、リチウムの利用効率を下げる大きな要因となっている。炭素材料は、活性が高いと電解液を分解し、サイクル寿命を短くするので、できるだけ活性は低い方が望ましい。それには化学的な活性（反応性）の低い炭素材料を用いること、また比表面積は小さい方がよい。さらに、粉体の比表面積が大きくなると極板に成形するときのバインダーの使用量が多くなり、それだけ黒鉛粒子がバインダーにより被覆される割合が高くなる。その結果、黒鉛粒子と電解液との接触割合が低下するために、充放電容量が低下する。

電池は高容量になればなるほど、大量の電流を充放電するので、従来にも増して、高い電極の導電性が要求される。即ち、材料の導電性が悪かったり、塗布性が不良で、大量のバインダーを要する材料では、電極板自体の抵抗値も高くなり、

放電容量やクーロン効率の低下を招くだけでなく、発熱量のアップや部分的な発熱、また、デンドライトの生成の危険性があり、安全上も好ましくない。そのため、炭素自身の導電性が良く、塗布性能も優れた材料であり且つ、充放電能力も共に向上できる炭素材料の開発が必要となる。黒鉛粉末を得る方法については、コークス等を粉砕してから黒鉛化する方法と、黒鉛化してから粉砕する方法があり、特開平6-295725では後者の方法を採用している。黒鉛化処理した後、粉砕すると、結晶がよく発達し、硬く強度があるために粉砕が容易ではない。しかも、黒鉛材を粉砕するには、大きな力が必要であるだけでなく、力を加えれば加えるほど粉砕時に微粉が多く発生し、粒子の形状が鱗片状に成り易く、アスペクト比も大きくなる。そしてアスペクト比が大きいということは板状晶の粉末が多いことにつながり、粉末の比表面積が大きくなって電池の性能が低下する。

黒鉛の結晶性を高め、また黒鉛粉末の比表面積を小さくすることにより、放電容量を上げることができるが、それだけでは十分ではない。黒鉛粉末の形状に由来する電解液の浸透性、あるいは電極に形成する際の黒鉛粒子の充填率なども電池特性に関与する。上記の特許ではこのような問題については特に触れられていない。その他、黒鉛粉末の活性（反応性）、導電性なども考慮する必要がある。

発明の開示

本発明は、黒鉛化される前の炭素粉末特性をあらかじめ制御することにより、放電容量が大きく、充放電効率、サイクル特性に優れ、塗布性能が良好で、更に電極中の炭素密度を高められるリチウム電池用炭素材料を提供することを目的とする。さらに本発明は活性の低い炭素材料、粉末の電気比抵抗の低い炭素材料を提供することを目的とする。また、それら炭素材料を原料として用いた負極用ペースト、及びそれらを主原料に用いた負極を使用した電池を提供することを目的とする。

本発明は、以下の各発明からなる。

- (1) 比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、アスペクト比が6以下、タッピング嵩密度が 0.8 g/cm^3 以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。
- (2) 黒鉛粉末の酸化開始温度が 600°C 以上である上記(1)に記載のリチウ

ム電池用炭素材料。

(3) 黒鉛粉末を加圧し、該粉末の嵩密度を 1.5 g/cm^3 としたときの加圧方向に対して直角方向の粉末電気比抵抗が $0.06 \Omega \text{ cm}$ 以下である上記 (1) または (2) に記載のリチウム電池用炭素材料。

(4) タッピング嵩密度が 0.8 g/cm^3 以上、酸化開始温度が 600°C 以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。

(5) 比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である上記 (4) に記載のリチウム電池用炭素材料。

(6) アスペクト比が 6 以下である上記 (4) または (5) に記載のリチウム電池用炭素材料。

(7) 比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、タッピング嵩密度が 0.8 g/cm^3 以上の黒鉛粉末であって、該粉末を加圧し、粉末の嵩密度を 1.5 g/cm^3 としたときの加圧方向に対して直角方向の粉末電気比抵抗が $0.06 \Omega \text{ cm}$ 以下であるリチウム電池用炭素材料。

(8) 黒鉛粉末の平均粒径が $8 \sim 30 \mu\text{m}$ である上記 (1) ～ (7) のいずれかに記載のリチウム電池用炭素材料。

(9) 黒鉛粉末が粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下及び／または $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない上記 (1) ～ (8) のいずれかに記載のリチウム電池用炭素材料。

(10) 黒鉛粉末の C o 値が 6.745 \AA 以下である上記 (1) ～ (9) のいずれかに記載のリチウム電池用炭素材料。

(11) 黒鉛粉末にほう素を含む上記 (1) ～ (10) のいずれかに記載のリチウム電池用炭素材料。

(12) 上記 (1) ～ (11) のいずれかに記載の黒鉛粉末を主原料とし、ポリビニリデンフルオライド粉末を添加、混練した電池負極用ペースト。

(13) 上記 (1) ～ (11) のいずれかに記載の黒鉛粉末を負極の主原料として作製された電池。

(14) 上記 (1) ～ (11) のいずれかに記載の黒鉛粉末を負極の主原料としたリチウム電池。

本発明の黒鉛粉末はアスペクト比が小さいことから、粒子は鱗片状のものが少ない。粒子が鱗片状であると、電極の表面層で粒子が面に沿って配列し、そのために電解液の浸透性が悪くなる。本発明の黒鉛粉末の粒子は、球状に近いものなので、電解液の浸透性は良好である。

また鱗片状粒子が少ないこと、及び粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のような微細な粒子を除く等により、粉末の嵩密度が高い。嵩密度が高ければ、単位容積当りの黒鉛粒子が多く、したがってリチウムのインターカレーション率を挙げることができる。

本発明の黒鉛粉末は、コークス等を粉砕後に黒鉛化すること、及び微細な粒子を除く等により、比表面積が小さく、そのために粒子表面に電解液による不動態皮膜が形成されることがなく、また比表面積が小さいことから、電極形成の際、バインダーが少なくすみ、黒鉛粒子と電解液との接触がバインダーによって妨げられることが少ない。

またコークス等の粉末にほう素を添加し、黒鉛化することにより黒鉛化度（結晶性）を上げることができ、これによって黒鉛格子内へのリチウムのインターカレーション率が高まる。

今一つの重要な発明はBを添加することによって、耐酸化性を向上させたことと、粉体の電気抵抗を下げ、導電性を著しく向上させたことである。

そして、耐酸化性の向上は粒子表面の活性を低下させることに、また導電性の向上はインターカレーション能力アップにつながる。

図面の簡単な説明

図1は、TG/DTA測定による黒鉛粉末の発熱量と重量減を表わす曲線である。

図2は、黒鉛粉末の電気抵抗測定装置の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第1は上記した特定の比表面積、アスペクト比、タッピング嵩密度を有する黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料であり、この炭素材料は特にリチウム電池の負極として適したものである。

リチウム電池の電極では黒鉛粉末の比表面積は小さい方がよい。本発明の黒鉛粉末の比表面積（BET法）は $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、黒鉛粉末の表面活性が高くなり、電解液の分解等によって、クーロン効率が低下する。更には、電極に成形する際にバインダーを多く必要とし、バインダーによる黒鉛粒子の被覆率が高くなり、電池の放電容量が低下する。また前記したように、活性が高くなると電解液等による黒鉛粒子表面が不動態化し、性能低下も起り易くなる。この比表面積を小さくするには、粒子径、粒子形状、粒度分布、表面性状等は重要な因子であり、中でもできるだけ球状に近い粒子にすることが好ましい。

更に電池の容量を高めるためには、黒鉛粒子の充填密度を上げることが重要である。そのためにも黒鉛粉末粒子は鱗片状でなく、できるだけ球状に近いものが好ましい。この粒子の形状をアスペクト比で表わすと、本発明の黒鉛粉末粒子のアスペクト比は6以下、好ましくは5以下である。アスペクト比は、一般に粒子の（長軸の長さ）／（短軸の長さ）の比で表わされ、その値は粒子の顕微鏡写真等から求めることもできるが、本発明ではアスペクト比を次のようにして算出した。

まず、レーザー回折散乱法で算出した平均粒子径Aと、電氣的検地法（コールタ・カウンタ法）により算出した平均粒子径Bを求める。ここで各測定原理から、Aは粒子の最大長さとした球の直径、Bは粒子と体積を同じにした球の直径と見なせる。そして粒子を円板と仮定し、この円板の底面直径をA、体積を $4/3 \times (B/2)^3 \pi = C$ とした場合、円板の厚み $T = C / (A/2)^2 \pi$ で算出できる。したがってアスペクト比は A/T で得られる。

一般に、黒鉛を粉砕すると、鱗片状になる場合が多く、特に高温処理すればする程、黒鉛化後に粉砕した際に鱗片状になり易い傾向がある。またその粉末は粒度が細かいもの程、粉砕に強力な力がかかるため、鱗片状になり易い。電池の電極板は、黒鉛粉末を含むペーストを、アルミ等の金属メッシュあるいは金属板の表面に塗布し、圧着して作られるが、その際に黒鉛粉末のアスペクト比が6を超えると、鱗片状黒鉛粒子が配向し、表面が鏡面のような傾向がある。その結果、電極板中への電解液の浸透性が悪くなり、電池の放電容量が下がる。また鱗

片状黒鉛は粒子充填性が悪く、電極中の黒鉛密度を下げることになる。

リチウム電池の電極となる黒鉛粉末は、できるだけ充填性がよい。即ち嵩密度が高い程、電池の放電容量は高くなる。本発明の黒鉛粉末はタッピング嵩密度が 0.8 g/cm^3 以上、好ましくは 0.9 g/cm^3 以上である。

本発明におけるタッピング嵩密度は次のようにして測定する。

まず、一定量の黒鉛粉末（ 6.0 g ）を秤量して、 15 mm φの測定用セルに入れ、タッピング装置にセットする。落下高さを 45 mm 、タッピング速度を 2 sec/回 とし、 400 回自由落下させた後、その体積を測定する。そして重量と体積の関係から嵩密度を算出する。

黒鉛粉末のタッピング嵩密度は、粉末の粒径、形状、更には表面性状等に関係し、粒子の平均粒径が同一でも粒度分布によって異なる。従って、鱗片状の粒子が多かったり、微粉が多いとタッピング嵩密度は上らない。例えば、単に黒鉛材料を平均粒径 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度に粉碎したのでは、微粉が多く含まれ、タッピング嵩密度を 0.8 g/cm^3 以上にするのはかなり困難である。本発明の黒鉛粉末は微粉はできるだけ少なく、タッピング嵩密度は高いがアスペクト比が上記したように黒鉛粉末としては小さく、即ち鱗片状でないか、あるいは鱗片の程度が低いので電解液の浸透を妨げるようなことはないし、充填密度も高くできる。

リチウム電池に使用される黒鉛粉末は、上記したように活性が低い方がよい。また導電性は高いほうがよい。この活性の指標として、黒鉛粉末の酸化開始温度を取り上げることができる。活性が高いと一般的には酸化開始温度が低い。

上記した比表面積、アスペクト比、タッピング嵩密度をもつ本発明の黒鉛粉末は酸化開始温度（測定条件は後述）が好ましくは 600°C 以上であり、また電気比抵抗（測定条件は後述）で表わした導電性は、好ましくは $0.06 \Omega\text{cm}$ 以下である。

本発明の第2は、前記した特定の酸化開始温度とタッピング嵩密度とを有するリチウム電池用炭素材料である。黒鉛粉末の酸化開始温度は、黒鉛の活性度の一つの尺度であり、酸化開始温度が高いものは活性度が低く電池として望ましい。

本発明において、酸化開始温度は以下の測定法及び条件で測定するものとする。即ち通常のTG/DTA測定装置（熱重量測定／示差熱分析）を用いて、Air

気流中で温度上昇させたときの酸化による発熱量と重量減を測定する。このときの定性的な状態を図1に示す。図1において、横軸は所定の昇温速度による温度、曲線Aは示差熱分析による発熱量曲線（縦軸左対応）、曲線Bは熱重量測定による重量減曲線（縦軸右対応）である。試料を昇温していくと酸化により発熱し、その開始温度が図1のT点に現れる。また試料が酸化されると重量減が生じ、曲線Bのようになるが、重量減はT点よりやや遅れ、しかもその減少開始点も発熱量の開始点ほど鋭敏でない。そこで本発明では、この発熱量の開始点Tをもって酸化開始温度とする。測定条件は試料5mgで、空気の流量は100ml/min.、昇温速度は10℃/min.である。試料はリチウム電池に使用される夫々の粒度の黒鉛粉末である。したがって、同じ材料の黒鉛粉末であっても、例えば粒度が小さくなると、多少酸化開始温度は低くなる傾向がある。

上記の測定法において、本発明の第2の黒鉛粉末の酸化開始温度は、600℃以上である。酸化開始温度は、黒鉛粉末の化学的な活性のみならず、粉末形状、比表面積等にも関係する。化学的な活性を低くするには、コークス等の易黒鉛化炭素材料等を原料とした黒鉛が好ましい。粉末の形状については、前記の規定によるアスペクト比が6以下が好ましく、また比表面積は3m²/g以下が好ましい。

黒鉛粉末の嵩密度は、電池の容量を高めるため、第1発明同様0.8g/cm³以上、好ましくは0.9g/cm³以上とする。また後述する黒鉛粉末の電気比抵抗を0.06Ωcm以下とすることもできる。

本発明の第3は、前記した特定の電気比抵抗、比表面積、タッピング嵩密度とを有するリチウム電池用炭素材料である。黒鉛粉末の電気比抵抗が高い、即ち導電性が低いと、電池の放電容量やクーロン効率の低下を招くだけでなく、発熱量が増大する。第3の発明における電気比抵抗は、0.06Ωcm以下である。この電気比抵抗は次のようにして測定する。その測定法を図2に示す。

図2において1は銅板からなる電極、2は樹脂からなる圧縮ロッド、3は受け台、4は側枠で、いずれも樹脂からなる。5は試料の黒鉛粉末である。6は試料の下端で、紙面に垂直方向の中央部に設けられている電圧測定端子である。

この図2に示す四端子法を用いて、以下のようにして試料の電気比抵抗を測定する。試料を圧縮ロッド2により圧縮する。電極1より電流(I)を流す。端子

6により端子間の電圧（V）を測定する。このときの電圧は試料を圧縮ロッドにより嵩密度を 1.5 g/cm^3 としたときの値を用いる。試料の電気抵抗（端子間）を $R (\Omega)$ とすると $R = V / I$ となる。これから $\rho = R \cdot S / L$ により電気比抵抗を求めることができる。（ ρ ：電気比抵抗、 S ＝試料の通電方向、即ち加圧方向に対し、直角方向の断面積（ cm^2 ）、 L は端子6間の距離（ cm ）である。）実際の測定では試料は直角方向の断面は横が約 1 cm 、縦（高さ）が約 $0.5 \sim 1 \text{ cm}$ 、通電方向の長さ 4 cm 、端子間の距離（ L ）は 1 cm である。

黒鉛粉末の導電性を高めるには、黒鉛自体の導電性を高めることが必要であり、そのためには結晶性の向上が必要である。そのため、例えば、易黒鉛化性の原料から製造された黒鉛を用いたり、あるいは黒鉛化の温度を高める。さらにほう素（B）等の黒鉛化触媒を用いて、黒鉛の結晶性を高めることも効果がある。また黒鉛の粒子同士の接点数を少なくすること、即ち微粉の含有量を少なくすることもある。導電性の点からは、黒鉛粒子は大きい方がよいが、電池の電極として塗布される黒鉛粉末の層の厚さには制限があり、あまり大きな黒鉛粒子を用いることはできない。したがって、電極として支障のない範囲で、黒鉛粉末の平均粒径をできるだけ大きくする。

第3の発明における比表面積、タッピング嵩密度は、第1の発明と同様、夫々 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 0.8 g/cm^3 以上、好ましくは 0.9 g/cm^3 以上である。またアスペクト比は6以下が好ましく、さらに好ましくは5以下である。さらに黒鉛粉末の酸化開始温度を、前記同様 600°C 以上とすることができる。

本発明（上記の第1～第3の発明）の黒鉛粉末は、できるだけ結晶性がよいものが望ましく、六角網面層が積み重なった黒鉛構造の格子間隔（ C_o ）が 6.745 \AA 以下が好ましく、より好ましくは 6.730 \AA 以下、さらに好ましくは 6.720 \AA 以下である。このように黒鉛粉末の結晶化を高めることにより電池の充放電容量が向上し、また電気比抵抗を下げることができる。

黒鉛粉末にはほう素（B）、ベリリウム、アルミニウム、ケイ素、その他の黒鉛化触媒を含有させることができる。なかでも、ほう素は効果的で炭素粉末にBを添加し、黒鉛化すると黒鉛化度（結晶化度）が上り、 C_o 値が小さくなる。また同じ結晶化度の黒鉛にするのにBを添加した場合は、添加しない場合に比べて

処理温度を低くできる。Bの含有量は黒鉛結晶内に固溶する範囲でよく、それ以上多くしても触媒としての作用は上らない。その上限は10重量%程度である。即ち本発明の黒鉛粉末にはBを10重量%以下程度、好ましくは5重量%以下含有させることができる。

本発明における黒鉛粉末の粒度は、平均粒径で8～30 μ mが好ましく、さらに好ましくは10～25 μ mである。この平均粒径は、レーザー回折散乱法、具体的には日機装（株）製のマイクロトラックHRA装置で測定した。その測定条件は、サンプル50mgを秤量し、50mlの蒸留水に添加する。更に2% Triton（界面活性剤）水溶液0.2mlを加えて3分間超音波分散させた後、本装置で測定したものである。

黒鉛粉末の平均粒径が8 μ mより小さいと、アスペクト比が大きくなり易いだけでなく、比表面積が大きくなり、その値を本発明の範囲である3m²/g以下とするのが難しくなり、また粉末のタッピング嵩密度も上らない。その結果電圧の平坦性が悪く、電池を組み難くなる。電圧の平坦性とは、充放電カーブの平坦性のことである。即ち金属Liを基準電極とし、炭素電極にLiをインターカレーション／デインターカレーションさせることで、定電流充放電を行う電池の場合、この充放電カーブには100mV付近にプラトーな領域が長く続く。この部分の電圧変化が小さく、長いことが好ましく、平坦性の指標になる。電池の容量は、このプラトー領域とそれに続く急激な電圧上昇をともなった粒子表面へのLiの吸着／脱離によるトラッピングの領域との和になる。トラッピング領域は粒子の表面積が大きくなると増大し、結果として平坦性の低下を招く。そして平坦性の低下は、電池に組んだ場合電圧変動となって現れ、安定した電圧を必要とする装置の場合には、使用できる領域がせばめられて容量低下となるので好ましくない。

黒鉛粉末を用いて電極を形成するには、一般に黒鉛粉末をバインダーによりペーストとし、それを金属板等の上に塗布する方法が採られている。粉末の平均粒径が8 μ m未満の場合だと、8 μ mより小さい微粉がかなり含まれていることになり、ペーストの粘性が上り塗布性も悪くなる。したがってこの点からも粉末の平均粒径は8 μ m以上が好ましい。また平均粒径が8 μ mより小さかったり、あるいは3 μ mより小さい粒子を含むと粉末の活性が高くなり、また粉末の電気比

抵抗が高くなる。この場合に粒径が8 μm 未満の粒子は分級等により除去すればさらに好ましい。

黒鉛粉末の粒度の上限は、上記のペーストにより形成される黒鉛粉末層の厚さが通常50～200 μm 程度であるので、この点から制限される。黒鉛粒子をできるだけ均一に分布させるには、黒鉛粉末の平均粒径は30 μm 以下が好ましい。さらに黒鉛粉末の中に53 μm 以上のような大きな粒子が混入していると電極表面に凹凸が多くなり、電池に使用されるセパレーターを傷つける原因ともなる。

これらのことから、本発明の黒鉛粉末は平均粒径が8～30 μm が好ましく、さらに好ましくは3 μm 以下の粒子及び／または53 μm 以上の粒子を除去し、これらの粒子が実質的に含まない（5重量％以下）黒鉛粉末である。3 μm 以下の粒子及び53 μm 以上の粒子を除いた場合の黒鉛粉末の平均粒径は10～25 μm となる。

本発明の黒鉛粉末は以下のようにして製造することができる。

黒鉛粉末を得るには、通常は先ずコークスを製造する。コークスの原料は石油系ピッチ、石炭系のピッチなどが用いられる。これらの原料を炭化してコークスとする。コークスから黒鉛粉末にするには一般的にはコークスを粉碎後黒鉛化处理する方法、コークス自体を黒鉛化した後粉碎する方法、あるいはコークスにバインダーを加え成形、焼成した焼成品（コークス及びこの焼成品を併せてコークス等という）を黒鉛化处理後粉碎して粉末とする方法等がある。

ところがコークス等を黒鉛化後に粉碎すると、結晶が発達しているので、粉碎した際に鱗片状の粉末になり易い。したがって本発明においてアスペクト比の小さい、即ちできるだけ球状に近い粉末粒子とするためには、黒鉛化していないコークス等を粉碎し、これを分級等して所定の粒度と比表面積に調整した後、これを黒鉛化处理するのが望ましい。原料のコークス等はできるだけ、結晶の発達していない方がよいので、2000℃以下、好ましくは1200℃以下で加熱処理したものが適する。

また粉碎後のアスペクト比は、原料コークスの種類によっても異なる。コークスには易黒鉛化性のいわゆる針状コークスと、これよりも黒鉛化性の悪い非針状コークスがあることが知られている。本発明者の知見によればコークスを粉碎し、

粉末とする場合、非針状コークスがアスペクト比の小さい、即ち球状により近い粉末粒子を得るのに適していることがわかった。したがって原料コークスとしては2000℃以下、好ましくは1200℃以下で加熱処理した非針状コークスが好ましい。

コークス等の粉末を黒鉛化処理すると結晶化が進むだけでなく、同時に粒子の表面積が小さくなり、この点においても都合がよいことを見出した。例えばコークスを粉砕して得た平均粒径約10 μm のコークス粉末の比表面積は約14 m^2/g であるが、これを2800℃以上で黒鉛化すると、比表面積は2～3 m^2/g となる。しかし、黒鉛化してから粉砕した場合には、粒径によっても異なるが、少なくとも5 m^2/g 以上、場合によっては10 m^2/g 以上になる。これに比較して、粉砕後に黒鉛化する方法では、黒鉛化するときに炭素原子が再配列され、また高温で表面の一部が蒸発することによって、表面が清浄あるいは平滑化されたため、比表面積が低下すると考えられる。

コークス等の粉砕には、高速回転粉砕機（ハンマーミル、ピンミル、ケージミル）や、各種ボールミル（転動ミル、振動ミル、遊星ミル）、攪拌ミル（ビーズミル、アトライター、流通管型ミル、アニュラーミル）等が使用できる。また、微粉砕機のスクリーンミル、ターボミル、スーパーミクロンミル、ジェットミルでも条件を選定することによって使用可能である。

これらの粉砕機を用いてコークス等を粉砕し、その際の粉砕条件の選定、及び必要により粉末を分級し、平均粒子径が好ましくは8～30 μm の範囲に入るようにする。さらに好ましくは粒径が3 μm 以下及び／または53 μm 以上の粒子を実質的に除去し、これらの粒子が各々5重量%以下、好ましくは1重量%以下になるようにする。3 μm 以下の粒子及び53 μm 以上の粒子を除いた場合の平均粒径は10～25 μm となる。

コークス粉末等を分級する方法としては、分離が可能であれば何れでも良いが、例えば、箭分法や強制渦流型遠心分級機（ミクロンセパレーター、ターボプレックス、ターボクラシファイアー、スーパーセパレーター）、慣性分級機（改良型バーチュアルインパクト、エルボジェット）等の気流分級機が使用できる。また湿式の沈降分離法や遠心分級法等も使用できる。

コークス等の粉末の黒鉛化温度は高い方が好ましいが、装置等の制約があるので、 $2500 \sim 3200^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。黒鉛化方法は、コークス等の粉末を黒鉛ルツボに入れ直接通電するアチソン炉を用いる方法、黒鉛発熱体により粉末を加熱する方法等を用いることができる。

黒鉛粉末にほう素（B）を含有させる場合は、コークス等の粉末にほう素源としてB単体、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 B_4C 、BN等を添加し、よく混合して黒鉛化する。B化合物の混合が不均一だと、製品自体が不均一になるだけでなく、黒鉛化時に焼結する可能性が高くなる。しかも、Bの添加量も少ないので、これらのほう素源は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度の粉末にしてコークス等の粉末に混合することが好ましい。ほう素の量は、黒鉛粉末に10重量%以下を含有させれば十分であるので、コークス等に添加するほう素源の量は黒鉛化後の黒鉛粉末中にB元素として10重量%以下になるように定める。

黒鉛粉末の比表面積は上記した平均粒径の制御、微細な粒子の除去、コークス粉碎後の粉末の黒鉛化及びこれらの組み合わせにより、 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。

黒鉛粉末粒子のアスペクト比は、結晶が十分に発達していない黒鉛化前のコークス等を粉碎することにより、鱗片状の粒子を少なくすることによって小さくすることができる。また $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のような微粉を除くことによっても大きくなる。これらの方法によって、黒鉛粉末のアスペクト比を6以下、好ましくは5以下とすることができる。

黒鉛粉末の嵩密度は、アスペクト比が小さいもの程高くなる。粒径については、微細な粒子が多いと嵩密度は小さくなる。同じ平均粒径の粉末でも粒度分布によっても変わる。また粉碎後に黒鉛化することにより、結晶化が進むと同時に表面が平滑化され、凹凸が少なくなることによっても嵩密度が高くなる。

上記のようなアスペクト比及び平均粒径の制御、分級等による粒度分布の調整等によってタッピング嵩密度を高め 0.8 g/cm^3 以上、好ましくは 0.9 g/cm^3 以上とする。

本発明の電池は、上述の黒鉛粉末を負極の主原料として作製された電池である。本発明の電池において、正極材料は、金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子

あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質（正極活物質）を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような電極活物質の中では、充填密度が高くなり、体積容量密度が高くなるという点では、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、特に酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。

この場合の金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、「電気化学、第22巻、574頁、1954年」に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば、 Li_xCoO_2 や Li_xMnO_2 等の形でLi元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入（複合）した状態で用いるのが好ましい。このようにLi元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的にLiイオンを挿入する方法や、米国特許第4357215号に記載されているように、 Li_2CO_3 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

また柔軟で、薄膜にし易いという点では、正極材料として、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール（ポリピロリレン）及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレノフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテレンビニレン、ポリセレノフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のアニリン誘導体の重合体が特に好ましい。これらの電池あるいは電極において電極活物質として用いられる導電性高分子は、化学的あるいは電気化学的方法あるいはその他の公知の方法に従って製造される。

また、その他の有機物として2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾ

ールのようなジスルフィド化合物及びこれらと導電性高分子の混合物が高容量であるため好ましい。

本発明において利用される電解液としては、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート等のカーボネート類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン等の含硫黄または含窒素化合物、リン酸エステル類、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類が挙げられる。この中で、オリゴエーテル類及びカーボネート類及びラクトン類が好ましい。

セパレーターとしては、ポリエチレン製多孔質膜(PE)、ポリプロピレン製多孔質膜(PP)、PP/PE/PP多孔質膜、及びエチレンオキサイド基を含む高分子固体電解質フィルムが使用される。

電解質塩として用いられるアルカリ金属塩の例としては、例えば LiCF_3 、 SO_3 、 LiPF_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等をあげることができる。

以下実施例により、本発明を具体的に説明する。

以下の実施例、比較例に用いたコークスは非針状コークス(仮焼品)である新日鉄化学(株)製LPC-Sコークス(以下コークスAという)と針状コークス(仮焼品)である同社製LPC-ULコークス(以下コークスBという)である。夫々の実施例、比較例において上記コークス30kgを試験に供した。

(電池特性の測定)

以下の実施例、比較例における電池特性の測定にあたっては、すべて次のような電池を作成し、同条件にて行った。

黒鉛粉末に対してポリビニリデンフルオライド粉末を3重量%添加し、これに少量のN-メチルピロリドン(NMP)を用いて混練し、銅メッシュ上に圧着乾

燥して電極とした。この電極の特性を評価するために対極、参照極にリチウム金属を用いた三極セルを作製した。

電解液には1モル／リットルの LiPF_6 を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液（体積比で1：1）を用いた。電池の組立ては、露点 -60°C 以下に乾燥し Ar 雰囲気調整したグローブボックス中で行った。電池の充放電は電位を0～1.5Vの範囲で規制し、充放電とも電流密度 0.2 mA/cm^2 で実施した。表において充放電効率は充電した電気容量に対して放電した電気容量の割合を示す。

〔実施例1〕

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して $35\mu\text{m}$ 以上の粗粉の96%（%は重量%、以下同じ）を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.0であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いる黒鉛化炉に入れて 2800°C の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（ $53\mu\text{m}$ ）を用いて黒鉛化の際凝集してわずかに生じた $53\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

本粉末は粉碎して粒子制御した後黒鉛化したものであり、比表面積、アスペクト比、嵩密度ともに良好で、塗布性に優れ、カーボン密度があげられる粉末であった。しかしホウ素（B）を使っていないだけ、放電容量は 281mAh/g 程度であった。しかし比較例1と比べると放電容量は高かった。

〔実施例2〕

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニュー

ーマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は3.9であった。この微粉碎品の一部15kgを、内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、スパルタンリユーズーを用いて解砕し14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（ $53\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。実施例1と同様に粉碎後黒鉛化なので、比表面積、アスペクト比、嵩密度ともに良好な粉末であった。

〔実施例3〕

コークスAをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.0であった。この微粉碎品の一部14.4kgに炭化ホウ素（ B_4C ）0.6kgを加え、ヘンシェルミキサーにて800rpmで5分間混合した。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いた黒鉛化炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（ $53\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。

この例は粉碎し、粒度調整した後、 B_4C を加えて黒鉛化しているので、塗布性に優れ、かつ放電容量335mAh/g、初期効率91.%と電池性能も優れた、負極材が得られた。更に粉体抵抗が $0.0030\text{ }\Omega\text{cm}$ と小さく、又酸化開始温度が631℃と高く、通常のコークス系の黒鉛化粉では得られない、導電性が優れ、安定性の優れた材料であった。

〔実施例 4〕

コークス A をパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で 2 ～ 3 mm 以下の大きさに粗粉碎した。

この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2 UR 日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗粉の 95 % を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は 3.9 であった。この微粉碎品に、4 wt % の B_4C を混合し、その一部 15 kg を内径 40 cm、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーターを用いた黒鉛化炉に入れて、 2800°C の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14 kg の粉末を得た。この粉末を ASTM 規格 270 メッシュ（ $53\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。実施例 3 と同様に導電性が良く、安定性の優れた電極が得られる材料であった。

〔実施例 5〕

コークス A をパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で 2 ～ 3 mm 以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2 UR、日本ニューマチック（株）製）で $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した。得られた粗粒子の一部 14.4 kg に炭化棚朋素（ B_4C ）を 0.6 kg 加えて、実施例 3 と同様に混合した。この微粉碎品を内径 40 cm、容積 40 リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、同様の黒鉛化炉に入れて 2900°C の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、ジェットミルにて微粉碎し、ティプレックス（ホソカワミクロン製）を用いて $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉を除去した。この粉末を ASTM 規格 270 メッシュ（ $53\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表 1 に示す。本粉末は比較例 1、2 と同様、黒鉛化後に微粉碎したため、アスペクト比 6.1、比表面積 $4.1\text{ m}^2/\text{g}$ と不十分であったが、 B_4C を添加して黒鉛化しているので、放電容量 345 mA h/g 、初期効率 89 %、更に粉体抵抗 $0.0033\text{ }\Omega\text{ cm}$ 、酸化開始温度 633°C と良好であり、性能としては、実施例 3、4 と同等であった。

[実施例 6]

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して、50 μ m以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、5 μ m以下の粒子を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.5であった。この微粉碎品の一部14.4kgに炭化ホウ素（B₄C）0.6kgを加え、ヘンシェルミキサーにて800rpmで5分間混合した。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、同様の黒鉛化炉に入れて2850℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53 μ m）を用いて53 μ m以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。実施例3、4と同様良好な結果が得られた。

[実施例 7]

コークスAをパルペライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で15 μ m以下に微粉碎した。同時にティプレックス（ホソカワミクロン製）を用いて3 μ m以下の微粉を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は6.2であった。この微粉碎品の一部14.4kgに、B₄C 0.6kgを加えて混合後、15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、スパルタンリユーマーで解砕後、この粉末をASTM規格270メッシュ（53 μ m）を用いて53 μ m以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は微粉であるが、粉碎後にB添加して黒鉛化しているので、アスペクト比は6.0以上であるが、容量、効率、粉体抵抗、酸化開始温度はともに良好であった。

〔実施例 8〕

コークスAをパルベライザー（ホソカワミクPン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で、平均粒径を50 μ m以下になるように粉碎した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、3.0 μ m以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は4.1であった。この微粉碎品の一部14.4kgに炭化ホウ素（B₄C）0.6kgを加え、ヘンシェルミキサーにて800rpmで5分間混合した。これを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛化炉に入れて2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、スパルタンリユースーを用いて解砕し14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53 μ m）を用いて53 μ m以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は微粉を4.1%程度含むが、粒径が大きいと、比表面積、アスペクト比等は良好で、容量、効率、粉体抵抗、酸化開始温度ともに良好である。

〔比較例 1〕

コークスAをそのまま同様の黒鉛化炉に入れて、2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、その一部15kgの粉末を、パルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して35 μ m以上の粗粉の95%を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、5 μ m以下の粒子の95%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は5.1であった。この粉末をASTM規格270メッシュ（53 μ m）を用いて53 μ m以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は、黒鉛化後粉碎したために比表面積が大きく、嵩密度が小さく、放電容量が小さかった。しかも粉体抵抗も0.101 Ω cmと大きかった。

〔比較例 2〕

コークスAを同様の黒鉛化炉に入れて、2900℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後粉末を取り出し、その一部15kgの粉末を、パルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で約20μmに微粉碎した。このとき連続して、50μm以上の粗粉の95%を除去した。次にターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、8μm以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は5.4であった。この粉末をASTM規格270メッシュ（53μm）を用いて53μm以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。実施例1と同様に、黒鉛化後粉碎したが比表面積が大きく、嵩密度が小さいため、放電容量があがらない。

〔比較例 3〕

コークスBをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS2UR、日本ニューマチック（株）製）で15μm以下に微粉碎した。このとき連続して、10μm以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、1.0μm以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は7.8であった。この微粉碎品の一部15kgを、内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛化炉に入れて2800℃の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（53μm）を用いて53μm以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は粉碎後、黒鉛化した。実施例1、2と比較すると比表面積が大きいため、放電容量が非常に悪い。

〔比較例 4〕

コークスBをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下

の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2UR、日本ニューマチック（株）製）で微粉碎した。このとき連続して、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗粉の95%を除去した。ターボクラシファイアー（TC 15N、日清エンジニアリング（株）製）で気流分級し、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の98%を除去した。このときの粒子の平均アスペクト比は6.4であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、アチソン炉に入れて 2800°C の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末をASTM規格270メッシュ（ $53\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末のアスペクト比は6.4と大きいため、嵩密度は $0.71\text{ m}^3/\text{g}$ と小さかった。

〔比較例5〕

コークスBをパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製）で2～3mm以下の大きさに粗粉碎した。この粗粉碎品をジェットミル（IDS 2UR、日本ニューマチック（株）製）で平均粒径が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるように微粉碎した。このときの粒子の平均アスペクト比は6.0であった。この微粉碎品の一部15kgを内径40cm、容積40リットルの蓋付き黒鉛ルツボに封入し、黒鉛ヒーター・黒鉛化炉に入れて 2800°C の温度で黒鉛化した。これを放冷後、粉末を取り出し、14kgの粉末を得た。この粉末を、ASTM規格270メッシュ（ $53\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて、 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を除去した。得られた黒鉛粉末の特性を表1に示す。本粉末は、粒径は大きい、微粉が多く嵩密度は小さかった。

表1

	平均 粒径 (μm)	比表 面積 (m^2/g)	7ス° 外比	嵩密度 (g/cm^3)	5 μm 以下 (重量%)	53 μm 以上 (重量%)	格子間隔 (Co値) (\AA)	B含有量 (重量%)	電氣 比抵抗 (Ωcm)	酸化開 始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	放電 容量 mAh/g	初期 効率 (%)
実施例 1	11	2.54	4.0	0.98	0.2	0	6.733	0	0.091	572	281	80
実施例 2	21.4	1.74	3.9	1.1	0	0	6.740	0	0.088	573	289	87
実施例 3	20.6	1.34	4.0	1.0	0	0.2	6.717	0.98	0.0030	631	335	91
実施例 4	20.5	1.99	3.9	0.97	0.3	0	6.716	1.3	0.0031	633	335	91
実施例 5	22.5	4.10	6.1	0.89	0	0	6.716	2.10	0.0033	633	345	89
実施例 6	21.4	2.03	4.5	1.02	0	0	6.717	2.12	0.0034	632	339	91
実施例 7	8.5	2.92	6.2	0.80	0	0	6.720	1.09	0.0031	628	321	88
実施例 8	29.0	2.82	4.1	0.81	4.1	0	6.715	0.97	0.0030	631	341	91
比較例 1	10.6	9.26	5.1	0.67	0.4	0	6.735	0	0.101	569	278	81
比較例 2	20.5	6.14	5.4	0.77	0	0	6.737	0	0.096	571	279	85
比較例 3	7.8	13.1	7.8	0.65	6.6	0	6.734	0	0.089	570	267	77
比較例 4	20.5	2.31	6.4	0.71	0	0	6.743	0	0.051	575	252	85
比較例 5	31.1	2.92	6.0	0.78	2.5	0.1	6.733	0	0.078	572	240	83

産業上の利用可能性

本発明の黒鉛粉末を負極に用いたリチウム電池は、放電容量が大きく、サイクル特性（電池寿命）が良好であり、かつ初期充放電効率（最初の 1 ～ 3 回位の充電容量に対する放電容量）が高い。

請求の範囲

1. 比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、アスペクト比が 6 以下、タッピング嵩密度が $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。
2. 黒鉛粉末の酸化開始温度が 600°C 以上である請求の範囲第 1 項に記載のリチウム電池用炭素材料。
3. 黒鉛粉末を加圧し、該粉末の嵩密度を $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ としたときの加圧方向に対して、直角方向の粉末電気比抵抗が $0.06 \Omega \text{ cm}$ 以下である請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のリチウム電池用炭素材料。
4. タッピング嵩密度が $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、酸化開始温度が 600°C 以上の黒鉛粉末からなるリチウム電池用炭素材料。
5. 比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求の範囲第 4 項記載のリチウム電池用炭素材料。
6. アスペクト比が 6 以下である請求の範囲第 4 項または第 5 項に記載のリチウム電池用炭素材料。
7. 比表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、タッピング嵩密度が $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の黒鉛粉末であって、該粉末を加圧し、粉末の嵩密度を $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ としたときの加圧方向に対して、直角方向の粉末電気比抵抗が $0.06 \Omega \text{ cm}$ 以下であるリチウム電池用炭素材料。
8. 黒鉛粉末の平均粒径が $8 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 4 項、第 5 項、および第 7 項のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用炭素材料。
9. 黒鉛粉末の平均粒径が $8 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求の範囲第 3 項記載のリチウム電池用炭素材料。
10. 黒鉛粉末が粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下及び／または $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 4 項、第 5 項、および第 7 項のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用炭素材料。
11. 黒鉛粉末が粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下及び／または $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない請求の範囲第 3 項記載のリチウム電池用炭素材料。
12. 黒鉛粉末が粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下及び／または $53 \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に

含まない請求の範囲第8項記載のリチウム電池用炭素材料。

13. 黒鉛粉末が粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下及び／または $53\ \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない請求の範囲第9項記載のリチウム電池用炭素材料。

14. 黒鉛粉末の Co 値が $6.745\ \text{\AA}$ 以下である請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載のリチウム電池用炭素材料。

15. 黒鉛粉末の Co 値が $6.745\ \text{\AA}$ 以下である請求の範囲第3項記載のリチウム電池用炭素材料。

16. 黒鉛粉末の Co 値が $6.745\ \text{\AA}$ 以下である請求の範囲第8項記載のリチウム電池用炭素材料。

17. 黒鉛粉末の Co 値が $6.745\ \text{\AA}$ 以下である請求の範囲第9項記載のリチウム電池用炭素材料。

18. 黒鉛粉末の Co 値が $6.745\ \text{\AA}$ 以下である請求の範囲第10項記載のリチウム電池用炭素材料。

19. 黒鉛粉末の Co 値が $6.745\ \text{\AA}$ 以下である請求の範囲第11項記載のリチウム電池用炭素材料。

20. 黒鉛粉末の Co 値が $6.745\ \text{\AA}$ 以下である請求の範囲第12項記載のリチウム電池用炭素材料。

21. 黒鉛粉末の Co 値が $6.745\ \text{\AA}$ 以下である請求の範囲第13項記載のリチウム電池用炭素材料。

22. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載のリチウム電池用炭素材料。

23. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第3項記載のリチウム電池用炭素材料。

24. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第8項記載のリチウム電池用炭素材料。

25. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第9項記載のリチウム電池用炭素材料。

26. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第10項記載のリチウム電池用炭素材料。

27. 黒鉛粉末にほう素を含む請求の範囲第11項記載のリチウム電池用炭素材料。
28. 請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載の黒鉛粉末を主原料とし、ポリビニリデンフルオライド粉末を添加、混練した電池負極用ペースト。
29. 請求の範囲第3項に記載の黒鉛粉末を主原料とし、ポリビニデンフルオライド粉末を添加、混練した電池負極用ペースト。
30. 請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載の黒鉛粉末を負極の主原料として作製された電池。
31. 請求の範囲第3項に記載の黒鉛粉末を負極の主原料として作製された電池。
32. 請求の範囲第1項、第2項、第4項、第5項、および第7項のいずれか1項に記載の黒鉛粉末を負極の主原料としたリチウム電池。
33. 請求の範囲第3項に記載の黒鉛粉末を負極の主原料としたリチウム電池。

1/1

図 1

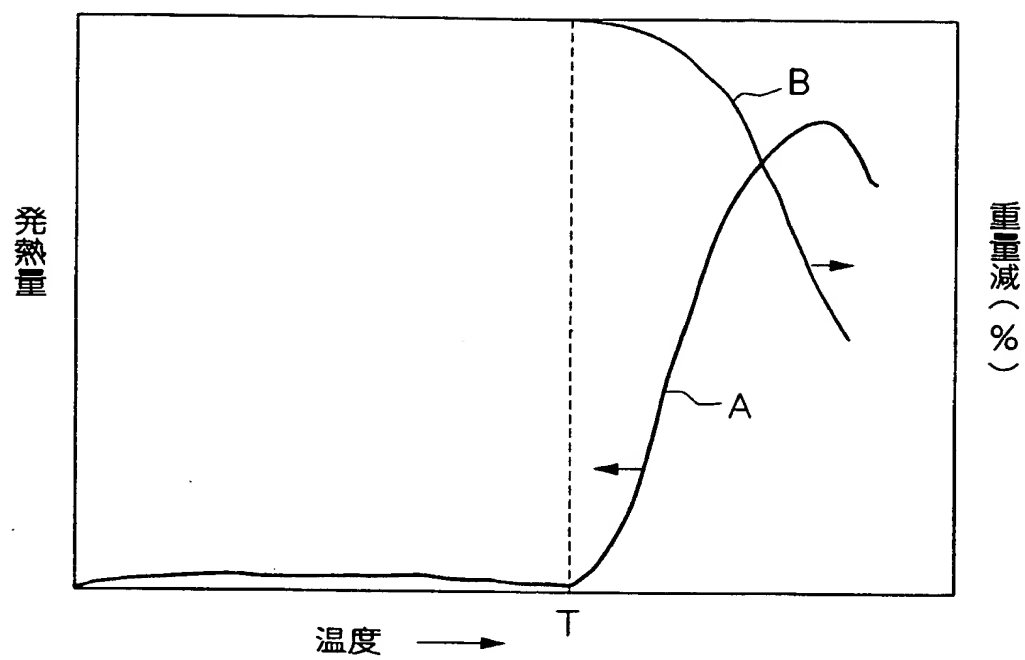
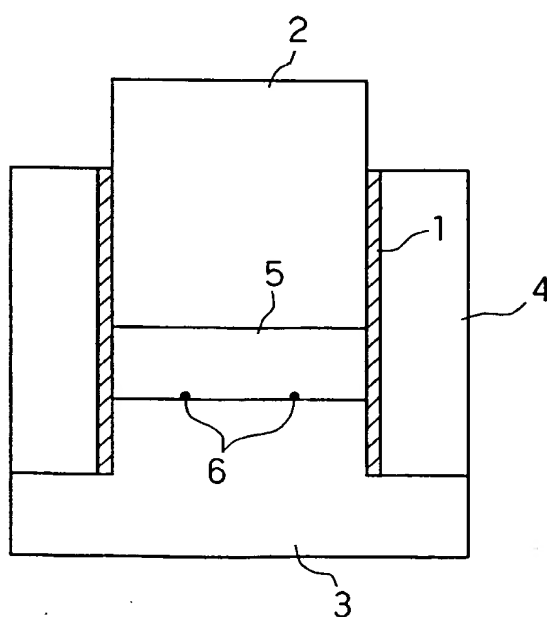


図 2



57
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PC-8291	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05614	International filing date (day/month/year) 12 October 1999 (12.10.99)	Priority date (day/month/year) 09 October 1998 (09.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/58		
Applicant SHOWA DENKO K.K.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 April 2000 (10.04.00)	Date of completion of this report 03 August 2000 (03.08.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05614

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____; as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05614

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	2-27,29,31,33	YES
	Claims	1,28,30,32	NO
Inventive step (IS)	Claims	2,4-6	YES
	Claims	1,3,7-33	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-33	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The invention described in claims 1, 28, 30, and 32 appears to lack novelty on account of document 1 [JP, 9-306489, A (SONY CORPORATION), 28 November 1997 (28.11.97)] cited in the ISR.

The invention described in claims 2 and 4-6 is not disclosed in any of the documents cited in the ISR and appears to be non-obvious to a person skilled in the art.

The invention described in claims 3, 7-21, 29, 31, and 33 appears to lack an inventive step on account of document 1 and document 2 [JP, 10-188959, A (HITACHI KASEI K.K.), 21 July 1998 (21.07.98)] cited in the ISR.

Restricting resistivity to a low value in the carbonaceous material for a lithium cell described in document 1 and document 2 is merely something to be appropriately decided by a person skilled in the art in order to increase electrode conductance.

The invention described in claims 22-27 appears to lack an inventive step on account of document 1, document 2, document 3 [JP, 8-31422, A (NIPPON STEEL CORPORATION), 2 February 1996 (02.02.96)], and document 4 [JP, 9-306495, A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.), 28 November 1997 (28.11.97)] cited in the ISR.

Adding boron to a carbonaceous material for a lithium cell is a well-known technical means, as described in documents 3 and 4, so including boron in the carbonaceous material for a lithium cell described in documents 1 and 2 appears to be obvious to a person skilled in the art.

REC'D 18 AUG 2000

WIPO

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8291	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/05614	国際出願日 (日.月.年) 12. 10. 99	優先日 (日.月.年) 09. 10. 98
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ H01M4/58		
出願人 (氏名又は名称) 昭和電工株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 10. 04. 00	国際予備審査報告を作成した日 03. 08. 00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高木 正博 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9541

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	2-27, 29, 31, 33	有
	請求の範囲	1, 28, 30, 32	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	2, 4-6	有
	請求の範囲	1, 3, 7-33	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-33	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲 1, 28, 30, 32 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 1 (JP, 9-306489, A (ソニー株式会社), 28. 11 月. 1997 (28. 11. 97)) により新規性を有しない。

請求の範囲 2, 4-6 に記載された発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも記載されておらず、かつ当業者にとって自明のものでもない。

請求の範囲 3, 7-21, 29, 31, 33 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 1 及び文献 2 (JP, 10-188959, A (日立化成株式会社), 21. 7 月. 1998 (21. 07. 98)) により進歩性を有しない。

文献 1、2 記載のリチウム電池用炭素材料において、比抵抗を小さな値に限定することは、電極の導電性向上のために当業者が適宜になし得ることにすぎない。

請求の範囲 22-27 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献 1、文献 2、文献 3 (JP, 8-31422, A (新日本製鐵株式会社), 2. 2 月. 1996 (02. 02. 96))、及び文献 4 (JP, 9-306495, A (三洋電機株式会社), 28. 11 月. 1997 (28. 11. 97)) により進歩性を有しない。

リチウム電池用炭素材料にホウ素を添加することは文献 3、4 に記載されているように公知の技術的事項であるから、文献 1、2 記載のリチウム電池用炭素材料にホウ素を含有させることは当業者が容易になし得ることである。

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 15 May 2000 (15.05.00)	
International application No. PCT/JP99/05614	Applicant's or agent's file reference PC-8291
International filing date (day/month/year) 12 October 1999 (12.10.99)	Priority date (day/month/year) 09 October 1998 (09.10.98)
Applicant NISHIMURA, Kunio et al	

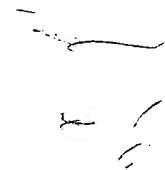
1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
10 April 2000 (10.04.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).



<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Christelle Croci</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION RELATING TO PRIORITY CLAIM

(PCT Rules 26bis.1 and 26bis.2 and
Administrative Instructions, Sections 402 and 409)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIGA, Masatake
OR Building
23-3, Takadanobaba 3-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 169-8925
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 31 January 2000 (31.01.00)	
Applicant's or agent's file reference PC-8291	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP99/05614	International filing date (day/month/year) 12 October 1999 (12.10.99)
Applicant SHOWA DENKO K.K. et al	

The applicant is hereby **notified** of the following in respect of the priority claim(s) made in the international application.

1. ☐ **Correction of priority claim.** In accordance with the applicant's notice received on: ,
the following priority claim has been corrected to read as follows:

☐ even though the indication of the number of the earlier application is missing.
☐ even though the following indication in the priority claim is not the same as the corresponding indication appearing in the priority document:

2. ☒ **Addition of priority claim.** In accordance with the applicant's notice received on: **27 December 1999 (27.12.99)**,
the following priority claim has been added:

US 23 February 1999 (23.02.99) 60/121,436

☐ even though the indication of the number of the earlier application is missing.
☐ even though the following indication in the priority claim is not the same as the corresponding indication appearing in the priority document:

3. ☐ As a **result of the correction and/or addition** of (a) priority claim(s) under items 1 and/or 2, the (earliest) priority date is:

4. ☐ **Priority claim considered not to have been made.**

☐ The applicant failed to respond to the Invitation under Rule 26bis.2(a) (Form PCT/IB/316) within the prescribed time limit.
☐ The applicant's notice was received after the expiration of the prescribed time limit under Rule 26bis.1(a).
☐ The applicant's notice failed to correct the priority claim so as to comply with the requirements of Rule 4.10.

The applicant may, before the technical preparations for international publication have been completed and subject to the payment of a fee, request the International Bureau to publish, together with the international application, information concerning the priority claim. See Rule 26bis.2(c) and the PCT Applicant's Guide, Volume I, Annex B2(IB).

5. ☐ In case where **multiple priorities** have been claimed, the above item(s) relate to the following priority claim(s):

6. A copy of this notification has been sent to the receiving Office and

☒ to the International Searching Authority (where the international search report has not yet been issued).
☒ the designated Offices (which have already been notified of the receipt of the record copy).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Shinji IGARASHI</div> Telephone No. (41-22) 338.83.38
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

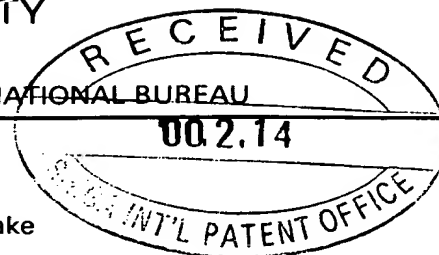
NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHIGA, Masatake
OR Building
23-3, Takadanobaba 3-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 169-8925
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 31 January 2000 (31.01.00)	
Applicant's or agent's file reference PC-8291	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP99/05614	International filing date (day/month/year) 12 October 1999 (12.10.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 09 October 1998 (09.10.98)
Applicant SHOWA DENKO K.K. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
09 Octo 1998 (09.10.98)	10/287397	JP	26 Nove 1999 (26.11.99)
23 Febr 1999 (23.02.99)	60/121,436	US	14 Janu 2000 (14.01.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Shinji IGARASHI

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PCT

国際調査報告

EP

US

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 PC-8291	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/05614	国際出願日 (日.月.年) 12.10.99	優先日 (日.月.年) 09.10.98
出願人(氏名又は名称) 昭和電工株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ H01M4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 9-306489, A(ソニー株式会社), 28.11月.1997(28.11.97) 請求項2, 第6欄第40行目~第9欄7行目(ファミリーなし)	1-21, 28-33 22-27
Y	JP, 10-188959, A(日立化成株式会社), 21.7月.1998(21.07.98) 第3欄第13行目~第4欄第43行目(ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 8-31422, A(新日本製鐵株式会社), 2.2月.1996(02.02.96) 請求項1~4(ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 9-306495, A(三洋電機株式会社), 28.11月.1997(28.11.97) 請求項1, 2	1-33

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
14.12.99

国際調査報告の発送日
28.12.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
高木 正博



4 X 9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09306489 A**(43) Date of publication of application: **28.11.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 4/04
// C01B 31/02
D01F 9/145

(21) Application number: **08119194**(22) Date of filing: **14.05.96**

(71) Applicant:

SONY CORP

(72) Inventor:

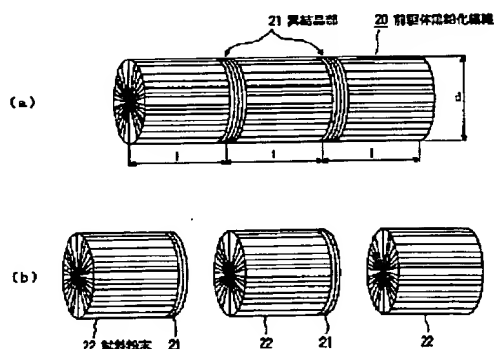
KOMARU TOKUO
NAKAJIMA NAUYUKI
NAGAMINE MASAYUKI

(54) **NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, MANUFACTURE OF THIS NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING THIS NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material of high capacity having a good cycle characteristic and a secondary battery of high reliability having high energy density.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery having a negative/positive electrode formed of a carbon material capable of doping/dedoping lithium and a nonaqueous electrolyte formed by dissolving an electrolyte in a nonaqueous solvent, the negative electrode material is formed by crushing precursor graphitized fiber 20 having a different crystal part 21 periodically in a fiber lengthwise direction, a fiber-shaped carbon material has 50 or less aspect ratio and $1.5\text{m}^2/\text{g}$ or less specific surface area by a BET method. The negative electrode material, after forming an organic material in a fiber shape, is made infusible, the carbon material is formed by heat treating. In the case of forming the organic material into a fiber shape, it is formed while applying a magnetic field in a pulse shape to a delivery spinning delivery hole or while applying an ultrasonic vibration to the delivery spinning delivery hole. The nonaqueous electrolyte secondary battery is constituted by using this negative electrode material.





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10188959 A**(43) Date of publication of application: **21.07.98**

(51) Int. Cl. **H01M 4/02**
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number: **09311509**(22) Date of filing: **27.10.97**(30) Priority: **30.10.96 JP 08288109**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **ISHII YOSHITO**
NISHIDA TATSUYA
FUJITA ATSUSHI
YAMADA KAZUO

(54) **NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM
 SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE
 THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY
 BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode appropriate for lithium secondary battery having a high capacity by specifying a range of density of the mixture of graphite grains and binder, which forms a negative electrode, after pressurization and integration.

SOLUTION: A negative electrode is formed by integrally forming the mixture of graphite grains and organic binder and a collector. Density of the mixture after integration is set at 1.5-1.9kg/cm². Energy density per unit volume of a battery can be raised by raising density of the mixture, which forms the negative electrode. As a graphite grain, plural grains are collected or bonded so that an orientation surfaces thereof are not formed in parallel with each other. With this structure, since graphite grains are

hard to be oriented on the collector, and since the graphite of a negative electrode becomes hard to store and release lithium, the quick charge and discharge characteristic and the cycle characteristic are improved. Graphite grains having aspect ratio at 5 or less is hard to be oriented on the collector, and gives the similar effect with the described graphite.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08031422 A**

(43) Date of publication of application: **02.02.96**

(51) Int. Cl

H01M 4/58

H01M 4/02

(21) Application number: **06187926**

(22) Date of filing: **19.07.94**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP NIPPON
STEEL CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **SUZUKI KIMIHITO
IIJIMA TAKASHI
MUKAI KOICHIRO**

(54) **CARBON MATERIAL FOR NEGATIVE
ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY
BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the carbon powder as the material for negative electrode of a lithium secondary battery, which has a large discharging capacity, a high charging and discharging efficiency from the initial stage of the cycle and the excellent cycle characteristic.

CONSTITUTION: As the carbon material for negative electrode of a lithium secondary battery, graphitized carbon powder, which is adjusted by heating the carbon powder made of pitch in the existence of boron compound, is used, and $CTE 23.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $d_{002} 2$ 0.337nm, $Lc 340\text{nm}$, $R^3 0.6$. Existence ratio of the boron in the graphitized carbon material is set at 0.01-15 weight %. At the time of manufacturing the carbon negative

electrode material, boron compound at 20 weight % by boron conversion is mixed with the carbon powder made of pitch, and heated at 2500°C for 0.1-10 hours under the inert atmosphere. As the boron compound, at least one of boron, boron carbide, boron oxide and boric acid is used.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09306495 A**(43) Date of publication of application: **28.11.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/58**H01M 4/02****H01M 10/40**(21) Application number: **08148460**(22) Date of filing: **16.05.96**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:

SHOJI YOSHIHIRO
UEHARA MAYUMI
YAMAZAKI MIKIYA
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY PROVIDED WITH IT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high energy density battery by substitution a fixed ratio of the total carbon atoms with boron atoms and/or nitrogen atoms and using modified carbon material having a prescribed crystal structure as an ion occluded material for negative electrode.

SOLUTION: A modified carbon material is so constituted that 0.001-0.1% of the total carbon atoms is substituted by boron atoms and/or nitrogen atoms, the size of crystallites in the c-axial direction is 150 \AA ; or more, and the face intervals between grid faces (002) are formed 3.38 \AA ; or less. The capacity per unit weight of the negative material used for this material is very large and the reason is supposed to be distortion of the crystal structure caused by disturbance of π electron cloud in the

crystal. This negative electrode material is adoptable for a nonaqueous secondary battery, in which a solid electrolyte is used, as well as a lithium secondary battery. This modified carbon material is so provided that, for example, nitrogen ions or boron ions are implanted in a substance which is formed by pelletizing carbon powder such as natural black lead by an ion implanter so as to be pulverized.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-306489, A (Sony Corporation), 28 November, 1997 (28.11.97), Claim 2; column 6, line 40 to column 9, line 7 (Family: none)	1-21, 28-33 22-27
Y	JP, 10-188959, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), column 3, line 13 to column 4, line 43 (Family: none)	1-33
Y	JP, 8-31422, A (Nippon Steel Corporation), 02 February, 1996 (02.02.96), Claims 1-4 (Family: none)	1-33
Y	JP, 9-306495, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Claims 1, 2	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search
14 December, 1999 (14.12.99)

Date of mailing of the international search report
28 December, 1999 (28.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl^H H01M4/58

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl^H H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 9-306489, A(ソニー株式会社), 28. 11月. 1997(28. 11. 97) 請求項 2, 第 6 欄第 40 行目~第 9 欄 7 行目(ファミリーなし)	1-21, 28-33 22-27
Y	JP, 10-188959, A(日立化成株式会社), 21. 7月. 1998(21. 07. 98) 第 3 欄第 13 行目~第 4 欄第 43 行目(ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 8-31422, A(新日本製鐵株式会社), 2. 2月. 1996(02. 02. 96) 請求項 1~4 (ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 9-306495, A(三洋電機株式会社), 28. 11月. 1997(28. 11. 97) 請求項 1, 2	1-33

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14. 12. 99

国際調査報告の発送日 28. 12. 99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)
高木 正博

4 X 9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306489

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	4/04			4/04
// C 0 1 B	31/02	1 0 1	C 0 1 B	31/02
D 0 1 F	9/145		D 0 1 F	9/145
				1 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-119194

(22) 出願日 平成8年(1996)5月14日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 小丸 篤雄

東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(72) 発明者 中島 尚幸

東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(72) 発明者 永峰 政幸

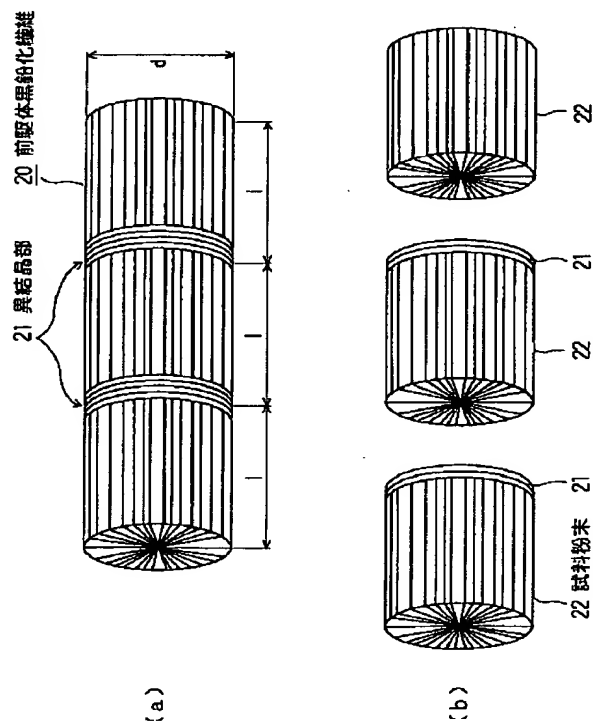
東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用負極材料とこの非水電解液二次電池用負極材料の製造方法およびこれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量でサイクル特性のよい負極材料を提供し、更にエネルギー密度の高い、高信頼性の二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムのドーピング脱ドーピング可能な炭素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有する非水電解液二次電池に、負極材料は繊維長さ方向に周期的に異結晶部 21 を有する前駆体黒鉛化繊維 20 を粉碎して形成し、アスペクト比が 50 以下で、BET 法による比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の繊維状の炭素材料とする。負極材料は有機原料が繊維状に形成された後、不融性され、熱処理されてなる炭素材料である。また、有機原料を繊維状に形成する際に、吐出紡糸用吐出孔に磁場をパルス状に印加しながら形成すること、または吐出紡糸用吐出孔に超音波振動を印加しながら形成する。この負極材料を用いて非水電解液二次電池を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムのドーブ脱ドーブ可能な炭素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、

前記負極材料は繊維長さ方向に周期的に結晶構造の異なる断面部を有する繊維状炭素を粉碎して形成された繊維状の炭素材料であることを特徴とする非水電解液二次電池用負極材料。

【請求項2】 アスペクト比が50以下であり、且つBET法による比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極材料

【請求項3】 前記負極材料は、有機原料が繊維状に形成された後、不融化され、熱処理されてなる炭素材料であって、且つ繊維長さ方向に結晶構造の異なる断面部分を有する繊維状炭素を粉碎して形成することを特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項4】 前記有機原料を繊維状に形成する際に、吐出紡糸用吐出孔に磁場をパルス状に印加しながら形成することを特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項5】 前記有機原料を繊維状に形成する際に、吐出紡糸用吐出孔に超音波振動を印加しながら形成することを特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項6】 リチウムのドーブ脱ドーブ可能な炭素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、請求項1に記載の非水電解液二次電池用負極材料を用いたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池用負極材料とこれを用いた二次電池に関するものであり、更に詳しくは前記負極材料として繊維状炭素材料を用いることに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小型、軽量化を次々と実現させている。それに伴い、ポータブル用電源としての電池に対してもますます小型、軽量、且つ高エネルギー密度の要求が高まっている。

【0003】従来、一般用途の二次電池としては鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池が主流であった。これらの電池は、サイクル特性にはある程度満足できるが、電池重量やエネルギー密度の点では満足

できる特性とは言えなかった。一方、リチウム或いはリチウム合金を負極に用いた非水電解液二次電池の研究開発は近年盛んに行われている。この電池は高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という優れた特性を有するが、充放電サイクルの進行に伴い、リチウムが充電時にデンドライト状に結晶成長し、正極に到達して内部ショートに至る欠点があり、実用化への大きな障害となっていた。

【0004】そこでこのような問題を解消するものとして、負極に炭素材料を使用した非水電解液二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池が注目されている。リチウムイオン二次電池は、炭素層間へのリチウムのドーブ／脱ドーブを負極反応に利用するもので、充放電サイクルが進行しても充電時のデンドライト状の析出は見られず、良好な充放電サイクル特性を示ものである。

【0005】ところで、負極として使用可能な炭素材料としてはいくつかあるが、最初に実用化された材料はコークスやガラス状炭素である。これらは有機材料を比較的低温で熱処理することによって得られた結晶性が低い材料であるが、PC（炭酸プロピレン）を主体とする電解液を用いて実用電池として商品化された。更に最近では、PCを主溶媒に用いると、負極として使用不可能であった黒鉛類においても、EC（炭酸エチレン）を主体とする電解液を用いることで使用可能なレベルに到達した。

【0006】黒鉛類は、鱗片状のものが比較的容易に入手でき、従来よりアルカリ電池用導電材料として広く用いられている。この黒鉛類は、難黒鉛化性炭素材料に比べて結晶性が高く、真密度が高い。従って、これによって負極を構成すれば、高い電極充填性が得られ、電池のエネルギー密度が高められることになる。このことから、黒鉛類は負極材料として期待の大きな材料であると言える。

【0007】しかし、上記炭素材料のほとんどは、実際電池に使用されている粒子サイズよりも大きいブロック状等であり、粉碎することによって粉末とされ使用される。このため、物理的、或いは化学的な処理によってミクロに、或いはマクロに炭素構造を制御しても、粉碎によって構造が乱れ、充分その効果を得ることができなかった。

【0008】これにたいして、繊維状の有機物を炭素化する等して得られる繊維状炭素（カーボンファイバー）は比較的炭素構造を制御しやすく、最近注目されている。その構造は、前駆体である有機物繊維の構造を大きく反映する。有機物繊維としてはポリアクリルニトリル等のポリマーを原料としたものや、石油ピッチ等のピッチ、またさらに配向させたメソフェースピッチを原料としたものがあり、紡糸されることによって繊維状となる。しかしながら、いずれも炭素化時に熱処理される際、熔融し、繊維構造を破壊してしまうことが生じてい

た。

【0009】そのため、通常は繊維表面に酸化等により不融化処理した後に炭素化を行っていた。このようにして得られた繊維状炭素は有機物繊維構造に由来する断面構造を持ち、同心円状に配向したオニオンスキン型、放射状に配向したラジアル型、等方的なランダム型等の高次構造を示す。これらを黒鉛化処理した黒鉛繊維は真密度が高く結晶性も比較的高いため、非水電解液二次電池用の負極材料として有望なものである。

【0010】このような繊維状炭素の重要な物性パラメータとしては、例えば特開平7-85862、特開平7-142059に示されるアスペクト比（繊維長／繊維径）がある。この値が小さいほど負極材料としては良好な特性が得られることが開示されている。

【0011】しかしながら、前記の繊維状炭素は繊維の断面の配向状態が繊維長さ方向にバラツクため、粉碎時に繊維軸方向に割れが生じやすく、従来の塊状の炭素材料と比べても粉碎しにくく、アスペクト比を含めた一定の物性パラメータを有する粉碎粉を得ることが困難であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、負極材料としての繊維状炭素粉碎粉の前駆体である黒鉛化繊維状炭素に対して、粉碎されやすい構造を導入することにより、物性パラメータのバラツキの少ない実用的な負極材料を容易に得ることを目的とし、更に、これを負極に用いることでエネルギー密度が高く、高信頼性の非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、リチウムのドーパ脱ドーパ可能な炭素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、前記負極材料は繊維長さ方向に周期的に結晶構造の異なる断面部を有する繊維状炭素を粉碎して形成された繊維状の炭素材料とする。

【0014】また、前記炭素材料はそのアスペクト比が50以下であり、且つBET法による比表面積が $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるとする。

【0015】また、前記負極材料は、有機原料が繊維状に形成された後、不融化され、熱処理されてなる炭素材料であって、且つ繊維長さ方向に結晶構造の異なる断面部分を有する繊維状炭素を粉碎して形成する製造方法により形成される。

【0016】また、前記有機原料を繊維状に形成する際に、吐出紡糸用吐出孔に磁場をパルス状に印加しながら形成すること、または吐出紡糸用吐出孔に超音波振動を印加しながら形成する製造方法を用いる。

【0017】更に、リチウムのドーパ脱ドーパ可能な炭

素材料よりなる負極と正極、および非水溶媒に電解質が溶解された非水電解液を有してなる非水電解液二次電池において、上述した負極材料を用いて非水電解液二次電池を構成し、上記課題を解決する。

【0018】本発明は上述したように、繊維長さ方向において特定の、或いは一定の周期で結晶構造の異なる断面部位を有するような黒鉛化繊維状炭素を前駆体として、これを粉碎することで、一定のアスペクト比を有する繊維状炭素粉碎粉を容易に作製できる。この繊維状炭素粉碎粉は、より低いアスペクト比と比表面積を実現でき、高性能の負極材料が容易に得られ、また、これを負極に用いることで高エネルギー密度でサイクル寿命が長く信頼性の高い二次電池を得ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について図1ないし図3を参照して説明する。図1は本発明による繊維状炭素の形成を説明するための図であり、(a)は前駆体黒鉛化繊維を示し、(b)は前駆体黒鉛化繊維を粉碎して得た繊維状炭素の試料粉末を示す。図2は本発明による繊維状炭素を用いた筒形電池の側面断面図である。また、図3は本発明による繊維状炭素のアスペクト比と容量維持率の関係を示す図である。

【0020】前述の課題を解決するために、本発明者らは繊維長さ方向において、特定、或いは一定の周期で断面の結晶構造が異なる部位を有するような黒鉛化繊維状炭素を前駆体として用いることにより、一定のアスペクト比を有する繊維状炭素粉碎粉を容易に作製できることを見いだした。

【0021】本発明は図1に示すように繊維状炭素粉碎粉（以下、単に「粉碎粉」と記す）の前駆体となる黒鉛化繊維状炭素（以下、単に「前駆体黒鉛化繊維」と記す）を、繊維長さ方向において、特定、或いは一定の周期（図1は長さ1の周期構造を示す）で結晶構造の異なる断面部を有する構成とし、これを粉碎して試料粉末22となる粉碎粉を形成する。この結晶構造の異なる異結晶部21で結晶配向性が異なるため、粉碎時にこの部分より破断し易くなり、一定繊維長の試料粉末22が容易に作製できる。尚、繊維径はdとする。

【0022】前記繊維状炭素を生成するに際し、出発原料となる有機物としてポリアクリロニトリルやレイヨン等のポリマー類や、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、合成ピッチ、更にこれらを最高400℃程度で任意の時間保持するか、または酸等の添加によって重合促進するなどして、芳香環同士を縮合、多環化して積層配向させたメソフェースピッチ等のピッチ類が使用可能である。

【0023】特に、メソフェースピッチを使用する場合には、紡糸性、繊維状炭素の物理特性、また電気、化学特性に対し、メソフェース含有率が大きく影響を与える。メソフェース含有率は60%以上が好ましく、95%以上が更に好ましい。この範囲以下であれば結晶の配

向性に劣り、材料自身の容量などの低下をきたすので好ましくない。

【0024】本発明の繊維状炭素前駆体20である有機物炭素を作製する場合には、前記ポリマー類やピッチ類は加熱されて、熔融状態とされ吐出等により成形紡糸される。この場合、各有機物によって融点は様々であり、それぞれについて適宜最適紡糸温度が選択可能である。

【0025】繊維状炭素の構造は、前駆体である有機物繊維の構造を大きく反映する。従って、本発明の前駆体黒鉛化繊維20が有する異結晶部21は、前記有機物繊維を紡糸する時点で結晶配向性を制御し形成する必要がある。

【0026】有機物繊維を紡糸する時点で結晶配向性を制御する方法としては、吐出する際に吐出孔中のピッチの流れを、ある一定の長さ毎に乱流とする方法がある。これは吐出孔中に細孔を設けエア等ガスを吹き出す方法や、また超音波等によって吐出孔に振動を与える方法等がある。また、材料となるピッチ類が磁場に対して配向する性質を利用してもよい。

【0027】前記以外のいかなる結晶配向性を制御する方法も利用可能であるが、重要なことは前記異結晶部21が前駆体黒鉛化繊維20中に含有する割合や間隔である。また、異結晶部21は前駆体黒鉛化繊維20の断面の全体に分布するように存在させてもよく、また一部に存在させてもよい。この異結晶部21の存在は必要とする粉碎粉の物性パラメータに合わせて適宜選択可能であるが、異結晶部21の含有量が多くなると、インターカレーション容量が減少する場合があります、含有量はより少ないほうが好ましい。

【0028】異結晶部21の配向性は、粉碎等により繊維軸に対して垂直に破断する必要があるため、繊維断面に対してより垂直に近く配向することが好ましい。繊維軸に対して異結晶部21が成す小さい方の角度は 60° 以上が好ましく、 80° 以上が更に好ましい。

【0029】異結晶部21が前駆体黒鉛化繊維20に存在する間隔Wが短い場合はアスペクト比の小さい材料が得られるが、一方、異結晶部21の含有率が高くなり、インターカレーション容量が減少することがある。また、この間隔W長い場合はアスペクト比の大きな材料になってしまうが、異結晶部21の含有率が低くなるため容量の損失は少なくなる。そのため、必要とされる粉碎粉の物性パラメータや容量に合わせて適宜選択可能であるが、繊維径dに対して、lはd以上、 $100d$ 以下が好ましい。

【0030】繊維状炭素の前駆体である前記有機物繊維は、紡糸後、熱処理の前に不融化される。その具体的な手段は限定されないが、例えば硝酸、混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、或いは酸化性ガス（空気、酸素）による乾式法、更に硫黄、硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応

などが用いられる。また、前記処理を行う際、繊維に延伸、或いは緊張操作を行ってもよい。

【0031】以上の不融化処理された有機物繊維は窒素等の不活性ガス気流中で熱処理されるが、その条件としては $300\sim700^\circ\text{C}$ で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度毎分 $1\sim100^\circ\text{C}$ 、到達温度 $900\sim1500^\circ\text{C}$ 、到達温度での保持時間 $0\sim30$ 時間程度の条件で焼し、更に黒鉛化品を得るためには 2000°C 以上、好ましくは 2500°C 以上で熱処理を行うことが好ましい。勿論、場合によっては炭化やか焼操作を省略してもよい。 2500°C 以上の高温で熱処理を行うことで黒鉛化された本発明の繊維状炭素は人造黒鉛に近い真密度を有し、高い電極充填密度が得られるため好ましい。

【0032】尚、生成される繊維状炭素は分級、或いは粉碎・分級して負極材料に供されるが、粉碎は炭化、か焼の前後、或いは黒鉛化前の昇温過程の間、いずれで行ってもよく、この場合最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。

【0033】本発明の負極材料が機能するための主たる繊維状炭素の構造は、その断面構造によって類別される。同心円状に配向したオニオンスキン型、放射状に配向したラジアル型、等方的なランダム型等があり、いずれも本発明の適用が可能である。特に、ラジアル型、或いはラジアル型とランダム型が混在するランダムラジアル型が好適である。

【0034】本発明は、アスペクト比のより小さい材料を容易に作製するためのものであるが、高性能の負極材料を得るためには、粉碎粉のアスペクト比は50以下が好ましく、10以下が更に好ましい。また、前駆体黒鉛化繊維20の繊維径dは $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。繊維径が小さいほど比表面積が大きくなり、また、繊維径が大きいほど繊維形状を付与する効果が低くなるため好ましくない。

【0035】繊維径、繊維長は電子顕微鏡等を用いて粉碎粉を観察して求める。また、その繊維長を繊維径で除した値をその粉碎粉におけるアスペクト比と規定する。この測定を10個の粉碎粉について行い、それぞれの平均値を繊維径d、繊維長l、アスペクト比Aとした。

【0036】更に、以下に説明する物性値を満足することにより、より実用的な負極材料を得ることができる。

【0037】より高い電極充填密度を得るには、黒鉛化繊維状炭素の真密度は $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上が好ましく、 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上が更に好ましい。黒鉛材料の真密度（ブタノール溶媒によるピクノメータ法）は、その結晶性によって決まり、X線回折法（学振法）で得られる（002）面間隔、（002）面のC軸結晶子厚み等の結晶構造パラメータが指標となる。高い真密度の材料を得るためには、結晶性が高いほうがよく、X線回折法で得られる（002）面間隔が 0.340nm 未満

が好ましく、0.335nm以上、0.337nm以下が更に好ましい。また、(002)面のC軸結晶子厚みについては14.0nm以上が好ましく、30.0nm以上が更に好ましい。

【0038】また、良好なサイクル特性を得るためには、嵩密度は0.4g/cm³以上の材料を用いることが好ましい。嵩密度が0.4g/cm³以上の黒鉛材料を用いて構成された負極は、良好な電極構造を有し、負極合剤層から黒鉛材料が剥がれ落ちると言ったことが起き難い。従って、長サイクル寿命が得られることとなる。

【0039】尚、本発明で規制する嵩密度は、JIS K-1469に記載される方法で求められる値である。この値が0.4g/cm³以上の黒鉛材料を用いれば、十分に長いサイクル寿命が得られるが、好ましくは嵩密度が0.5g/cm³以上、より好ましく嵩密度が0.7g/cm³以上の材料を用いるのがよい。

【0040】嵩密度測定方法

嵩密度の測定方法を次に示す。予め質量を測定しておいた容量100cm³のメスシリンダーを斜めにし、これに試料粉末100cm³を、徐々に投入する。そして、全体の質量を最小目盛0.1gで測り、その質量からメスシリンダーの質量を差し引くことで試料粉末の質量を求める。

【0041】つぎに試料粉末が投入されたメスシリンダーにコルク栓をし、その状態のメスシリンダーを、ゴム板に対して約5cmの高さから50回落下させる。その結果、メスシリンダー中の試料粉末は圧縮されるので、その圧縮された試料粉末の容積Vを読み取る。そして、下記の(1)式により嵩密度(g/cm³)を算出する。

【0042】

$$D=W/V \quad (1)$$

ここで、

D：嵩密度(g/cm³)

W：メスシリンダー中の試料粉末の質量(g)

V：50回落下後のメスシリンダー中の試料粉末の容積(cm³)

【0043】また、更に(2)式で示される形状パラメータxの平均値が125以下である場合、さらにサイクル特性が良好なものとなる。即ち、黒鉛材料粉末の代表的な形状は、扁平な円柱状、或いは直方体状である。この黒鉛材料粉末の最も厚さの薄い部分の厚みをT、最も長さの長い部分の長さをL、奥行きに相当する長軸と直交する方向の長さをWとしたときに、LとWそれぞれをTで除した値の積が前記形状パラメータxである。この形状パラメータxが小さいほど、底面積に対する高さが高く、扁平度が小さいことを意味する。

【0044】

$$x=(W/T) \times (L/T) \quad (2)$$

ここで、

x：形状パラメータ

T：粉末の最も厚さの薄い部分の厚み

L：粉末の長軸方向の長さ

W：粉末の長軸と直交する方向の長さ

【0045】また、平均形状パラメータx_{ave.}を以下のような実測によって求める。まず、黒鉛試料粉末をSEM(走査型電子顕微鏡)を用いて観察し、最も長さの長い部分の長さが平均粒径の±30%であるような粉末を10個選択する。そして、選択した10個の粉末それぞれについて(2)式より形状パラメータxを計算し、その平均を算出する。この算出された平均値が前記平均形状パラメータx_{ave.}である。黒鉛粉末の平均形状パラメータx_{ave.}が125以下であれば上記効果は得られるが、好ましくは2以上115以下、更に好ましくは2以上100以下がよい。

【0046】また、比表面積が9m²/g以下の材料を用いた場合、さらに長いサイクル寿命を得ることができる。これは、黒鉛粒子に付着したサブミクロンの微粒子が嵩密度の低下に影響していると考えられ、微粒子が付着した場合に比表面積が増加することから、同様の粒度であっても比表面積の小さい黒鉛粉末を用いたほうが微粒子の影響がなく、高い嵩密度が得られ、結果としてサイクル特性が向上する。

【0047】但し、ここでいう比表面積とは、BET法によって測定され求められたものを言う。黒鉛粉末の比表面積が9m²/g以下であれば上記効果は十分得られるが、好ましくは7m²/g以下、更に好ましくは5m²/g以下がよい。

【0048】また、実用電池として高い安全性および信頼性を得るためには、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積10%粒径が3μm以上であり、且つ累積50%粒径が10μm以上であり、且つ累積90%粒径が70μm以下である黒鉛粉末を用いることが望ましい。

【0049】電極に充填される黒鉛粉末は、粒度分布に幅をもたせたほうが効率よく充填でき、正規分布により近いほうが好ましい。但し、過充電等の異常事態に電池が発熱することがあり、粒径の小さな粒子の分布数が多い場合には発熱温度が高くなる傾向にあるため好ましくない。

【0050】また、電池を充電する際、黒鉛層間へリウムイオンが挿入されるため結晶子が約10%膨張し、電池内において正極やセパレータを圧迫して、初充電時に内部ショート等の初期不良が起りやすい状態となるが、大きな粒子の分布が多い場合には不良の発生率が高くなる傾向にあるため好ましくない。

【0051】従って、粒径の大きな粒子から小さい粒子までバランス良く配合された粒度分布を有する黒鉛粉末を用いることにより、高い信頼性を有する実用電池が可

能となる。粒度分布の形状はより正規分布に近いほうが効率よく充填できるが、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積10%粒径が $3\mu\text{m}$ 以上であり、且つ累積50%粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、且つ累積90%粒径が $70\mu\text{m}$ 以下である黒鉛粉末を用いることが望ましく、特に累積90%粒径が $60\mu\text{m}$ 以下の場合、初期不良が大きく低減される。

【0052】また、実用電池としての重負荷特性を向上させるためには、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が 6.0kgf/mm^2 以上であることが望ましい。負荷特性には放電時のイオンの動き易さが影響するが、特に電極中に空孔が多く存在する場合は、電解液も十分な量が存在するので、良好な特性を示すことになる。一方、結晶性が高い黒鉛材料はa軸方向に黒鉛六角網面が発達しており、その積み重なりによってc軸の結晶が成り立っているが、炭素六角網面同志の結合はファンデルワールス力という弱い結合であるため、応力に対して変形しやすく、そのため、黒鉛粉末の粒子を圧縮成形して電極に充填する際、低温で焼成された炭素質材料よりも潰れやすく、空孔を確保することが難しい。従って、黒鉛粉末粒子の破壊強度が高いほど潰れにくく、空孔を作りやすくなるため、負荷特性を向上することが可能となる。

【0053】但し、ここでいう黒鉛粒子の破壊強度の平均値とは、以下のような実測によって求められるものと言う。破壊強度の測定装置として島津製作所製島津微小圧縮試験機(MCTM-500)を用いる。まず、付属の光学顕微鏡にて黒鉛試料粉末を観察し、最も長さの長い部分の長さが平均粒径の $\pm 10\%$ であるような粉末を10個選択する。そして、選択した10個の粉末それぞれについて荷重を掛け粒子の破壊強度を測定しその平均を算出する。この算出された平均値が黒鉛粒子の破壊強度の平均値である。良好な負荷特性を得るには、黒鉛粒子の破壊強度の平均値が 6kgf/mm^2 以上であることが好ましい。

【0054】一方、このような繊維状炭素または黒鉛化繊維状炭素よりなる負極と組み合わせて用いられる正極材料は特に限定されないが、十分な量のLiを含んでいることが好ましく、例えば一般式 LiMO_2 (但し、MはCo, Ni, Mn, Fe, Al, V, Tiの少なくとも一種を表す。)で表されるリチウムと遷移金属からなる複合金属酸化物やLiを含んだ層間化合物等が好適である。

【0055】特に、本発明は、高容量を達成することを狙ったものであるので、正極は、定常状態(例えば5回程度充放電を繰り返した後)で負極炭素材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むことが必要で、300mAh以上の充放電容量相当分のLiを含むことがより好ましい。

【0056】尚、Liは必ずしも正極材からすべて供給される必要はなく、要は電池系内に炭素材料1g当たり

250mAh以上の充放電容量相当分のLiが存在すればよい。また、このLiの量は、電池の放電容量を測定することによって判断することとする。

【0057】本発明の非水電解液二次電池に用いる非水電解液において、電解液としては電解質が非水溶媒に溶解されて成る非水電解液が用いられる。ここで、本発明では負極に黒鉛材料を用いるので、非水溶媒の主溶媒としては従来のPCを用いることができず、それ以外の溶媒を用いることが前提となる。その主溶媒として好適なのはECがまず挙げられるが、ECの水素元素をハロゲン元素で置換した構造の化合物も好適である。

【0058】また、PCのように黒鉛材料と反応性があるものの、主溶媒としてのECやECの水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物等に対して、その一部をごく少量第二成分溶媒で置換することにより、良好な特性が得られる。その第二成分溶媒としては、PC、ブチレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシメタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が使用可能であり、その添加量としては10Vol%未満が好ましい。

【0059】更に本発明を完成させるには、主溶媒に対して、或いは主溶媒と第二成分溶媒の混合溶媒に対して、第三の溶媒を添加し、導電率の向上、ECの分解抑制、低温特性の改善を図ると共に、リチウム金属との反応性を低め、安全性を改善するようにしてもよい。

【0060】第三成分の溶媒としては、まず、DEC(ジエチルカーボネート)やDMC(ジメチルカーボネート)等の鎖状炭酸エステルが好適である。また、MEC(メチルエチルカーボネート)やMPC(メチルプロピルカーボネート)等の非対称鎖状炭酸エステルが好適である。主溶媒、或いは主溶媒と第二成分溶媒の混合溶媒に対する第三成分となる鎖状炭酸エステルの混合比

(主溶媒、または主溶媒と第二成分溶媒の混合溶媒：第三成分溶媒)は容量比で10:90から60:40が好ましく、15:85から40:60が更に好ましい。

【0061】更に、第三成分の溶媒としてはMECとDMCとの混合溶媒であってもよい。MEC-DMC混合比率は、MEC容量をm、DMC容量をdとしたときに、 $1/9 \leq d/m \leq 8/2$ で示される範囲とすることが好ましい。また、主溶媒、或いは主溶媒と第二成分溶媒の混合溶媒と第三成分の溶媒となるMEC-DMC混合比率は、MEC容量をm、DMC容量をd、溶媒全量をTとしたときに、 $3/10 \leq (m+d)/T \leq 7/10$ で示される範囲とすることが好ましい。

【0062】このような非水溶媒に溶解する電解質としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも一種以上混合し使用可能である。例えばLiPF₆が好

適であるが、その他 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiBr 等も使用可能である。

【0063】以下、本発明を具体的な実施例によって説明するが、本発明がこの実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を具現化する他の手段に用いてもよいことは論を待たない。

【0064】実施例1

まず、負極材料は以下のようにして生成した。石油系ピッチを不活性ガス雰囲気中 425°C にて5時間保持し、軟化点 230°C の石油系メソフェースピッチを得た。このとき、メソフェース含有率は91%であった。得られた石油系メソフェースピッチを、磁場印加用の小型プローブを内蔵する内径 $20\mu\text{m}$ の吐出孔を用い、一定時間間隔で磁場をパルス状に印加しながら、 300°C にて一定押し出し圧力で吐出紡糸し、有機繊維を得た。その後これを 260°C で不融化处理し、不活性雰囲気中、温度 1000°C でか焼して繊維状炭素を得た。更に不活性雰囲気中、温度 3000°C で熱処理して図1に示すような前駆体黒鉛化繊維20とし、更にこれを風力粉碎して試料粉末22とした。得られた試料粉末22のアスペクト比は $A=1.3$ 、比表面積は $0.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0065】つぎに、試料粉末を負極材料として用い、実際に円筒型の非水電解液二次電池を作製した。電池の構成を図2に示す。

【0066】負極1は次のように作製した。上記黒鉛粉末を90重量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部を混合して負極合剤を調製し、溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト状)にした。負極集電体10として厚さ $10\mu\text{m}$ の帯状の銅箔を用い、負極合剤スラリーをこの集電体の両面に塗布、乾燥させた後、一定圧力で圧縮成型して帯状の負極1を作製した。

【0067】正極2は次のように作製した。まず、正極活性物を以下のようにして作製した。炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、この混合物を、空气中、温度 900°C で5時間焼成する。得られた材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録された LiCoO_2 のピークと良く一致していた。

【0068】この LiCoO_2 を粉碎し、レーザ回折法で得られる累積50%粒径が $15\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末とした。そして、この LiCoO_2 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合し、この混合物の91重量部、導電剤としてグラファイト6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー

(ペースト状)にした。

【0069】正極集電体11として厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔を用い、前記正極合剤スラリーをこの集電体の両面に均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型して帯状の正極2を作製した。

【0070】ついで、以上のようにして作製された帯状の負極1、帯状の正極2を図2に示すように厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を介して、負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3の順に積層してから多数回巻回し、外径 18mm の渦巻型電極体を作製した。

【0071】このようにして作製した渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製の電池缶5に収納した。そして、渦巻式電極上下両面には絶縁板4を配設し、アルミニウム製の正極リード13を正極集電体11から導出して電池蓋7に、ニッケル製の負極リード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。

【0072】この電池缶5の中に、ECとDMCとの等容量混合溶媒中に、 LiPF_6 を 1mol/l の割合で溶解した電解液を注入した。ついでアスファルトで表面を塗布した封口ガasket 6を介して電池缶5をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置8、PTC素子9並びに電池蓋7を固定し、電池内の気密性を保持させ、直径 18mm 、高さ 65mm の円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0073】実施例2

磁場の印加パルス条件を変えて吐出紡糸し、有機繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=3.3$ 、比表面積は $0.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0074】実施例3

磁場の印加パルス条件を変えて吐出紡糸し、有機繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=7.0$ 、比表面積は $1.2\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0075】実施例4

磁場に替えて超音波を吐出孔先端にパルス状に印加して吐出紡糸し、有機繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=9.3$ 、比表面積は $1.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0076】実施例5

磁場に替えて内部に細孔を有する吐出孔を用い、細孔より空気をパルス状に噴出させながら吐出紡糸して有機繊維を得たこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=41.0$ 、比表面積は $1.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0077】比較例1

吐出孔に磁場を印加しないこと以外は実施例1と同様に

して円筒型非水電解液二次電池を作製した。得られた試験粉末のアスペクト比は $A=64$ 、比表面積は $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

*【0078】各実施例および比較例で用いた繊維状炭素について充放電能力を測定した結果を表1に示した。

*【表1】

	繊維断面 構造	繊維径 $L/\mu\text{m}$	繊維長 $T/\mu\text{m}$	アスペク ト比 A	比表 面積 $/\text{m}^2/\text{g}$	容量 $/\text{mAh/g}$	容量 ロス $/\text{mAh/g}$	容量 維持率 $/\%$
実施例1	ランダム -ラジアル	19	25	1.3	0.9	280	20	93
実施例2	ランダム -ラジアル	19	63	3.3	0.8	280	15	92
実施例3	ランダム -ラジアル	21	148	7.0	1.2	280	25	88
実施例4	ランダム -ラジアル	20	186	9.3	1.3	280	25	85
実施例5	ランダム -ラジアル	23	950	41.0	1.5	280	30	80
比較例1	ランダム -ラジアル	20	1280	64.0	2.0	280	50	70

【0079】充放電能力測定方法

以下に充放電能力測定方法について説明する。測定は以下に述べるテストセルを作製して行った。テストセルの作製に際しては、まず前記試料粉末に対し、 Ar 雰囲気中で昇温速度約 $30^\circ\text{C}/\text{分}$ 、到達温度 600°C 、到達温度保持時間1時間なる条件で前熱処理を施した。この後、バインダーとして10重量%相当量のポリフッ化ビニリデンを加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して試料ミックスを調製した。その 37 mg を秤量し、集電体である Ni メッシュと共に直径 15.5 mm のペレットに成形し、作用電極を作製した。

【0080】テストセルの構成は次の通りである。

セル形状：コイン型セル（直径 20 mm 、厚さ 2.5 mm ）

対極： Li 金属

セパレータ：ポリプロピレン多孔質膜

電解液： EC と DEC の混合溶媒（容量比で $1:1$ ）に LiPF_6 を 1 mol/l の濃度で溶解したもの

【0081】上記構成のテストセルを用いて炭素材料 1 g 当たりの容量を測定した。尚、作用電極へのリチウムのドーブ（充電：厳密に言うところの試験方法では炭素材料にリチウムがドーブされる過程では充電ではなく放電であるが、実電池での実態に合わせて便宜上このドーピング過程を充電、脱ドーブ過程を放電と呼ぶことにする。）はセル当たり 1 mA の定電流、 0 V （ Li/Li^+ ）の定電流定電圧法で充電し、放電（脱ドーブ過程）は、セル当たり 1 mA の定電流で、端子電圧 1.5 V まで行い、このときの放電容量を容量とし、また、充電容量から放電容量を差し引いた値を容量ロスとして算出した。

※【0082】各実施例および比較例で作製した筒形電池について、充電電流 1 A 、最大充電電圧 4.2 V で 2.5 h 定電流定電圧充電を行い、その後、放電電流 700 mA で 2.75 V まで放電する充放電サイクルを繰り返し行い、2サイクル目の容量に対する100サイクル目の容量の比（容量維持率）を求めた。2サイクル目に対する200サイクル目の容量維持率の結果を前掲の表1に示した。また、アスペクト比 A と容量維持率の関係を図3に示した。

30 【0083】以上の結果より、本発明の作製方法による繊維状炭素粉は、低いアスペクト比を容易に実現し、これを負極材料に用いることにより、比較例の材料に比べてサイクル特性に優れた非水二次電池が得られることが明らかとなった。

【0084】

【発明の効果】以上の説明からも明かなように、本発明は上述したように、繊維長さ方向において特定の、或いは一定の周期で結晶構造の異なる断面部位を有するような黒鉛化繊維状炭素を前駆体として、これを粉碎することで、一定のアスペクト比を有する繊維状炭素粉碎粉を容易に作製できる。この繊維状炭素粉碎粉は、より低いアスペクト比と比表面積を実現でき、高性能の負極材料が容易に得られ、また、これを負極に用いることで高エネルギー密度でサイクル寿命が長く信頼性の高い二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による繊維状炭素の形成を説明するための図であって、（a）は前駆体黒鉛化繊維を示し、（b）は前駆体黒鉛化繊維を粉碎して得た繊維状炭素の試料粉末を示す。

15

【図2】 本発明による繊維状炭素を用いた筒形電池の側面断面図である。

【図3】 本発明による繊維状炭素のアスペクト比と容量維持率の関係を示す図である。

【符号の説明】

1…負極、2…正極、3…セパレータ、4…絶縁板、5…電池缶

16

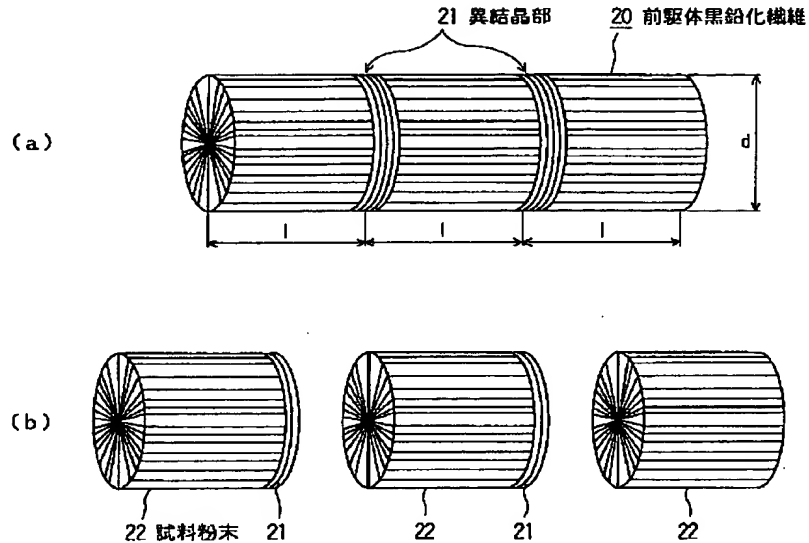
* 6…封口ガスケット、7…電池蓋、8…安全弁装置、9…PTC素子

10…負極集電体、11…正極集電体、12…負極リード、13…正極リード

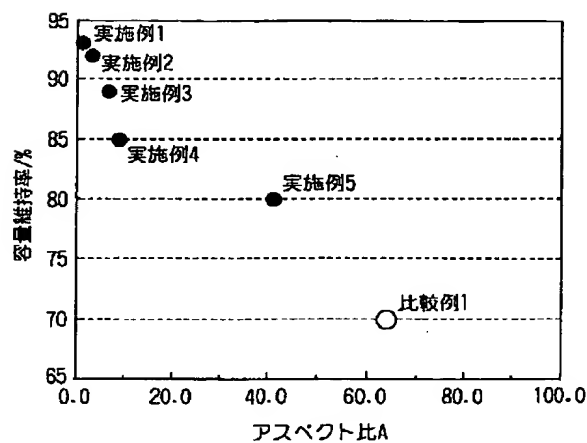
14…センターピン、20…前駆体黒鉛化繊維、21…異結晶部

* 22…試料粉末

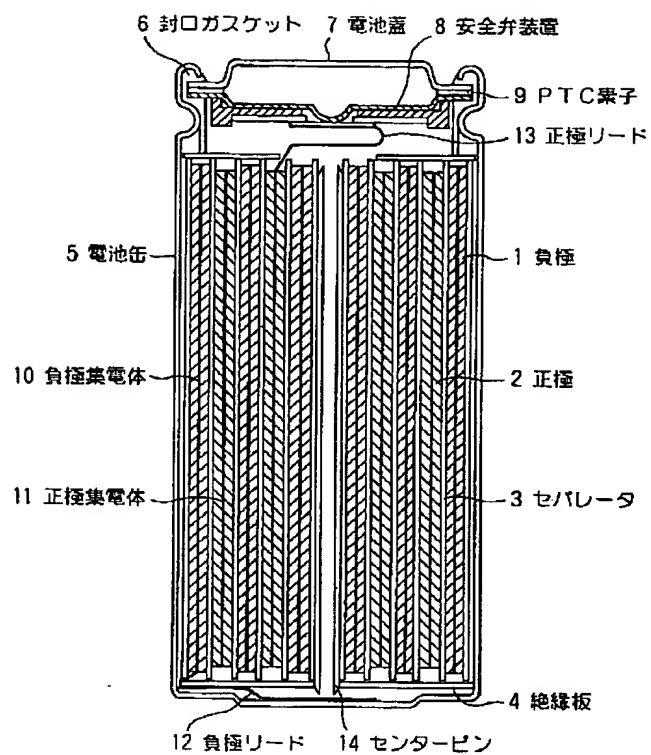
【図1】



【図3】



【図2】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-188959

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月21日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号H 0 1 M 4/02
4/04
4/58
10/40

F I

H 0 1 M 4/02 D
4/04 A
4/58
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-311509

(22) 出願日 平成9年(1997)10月27日

(31) 優先権主張番号 特願平8-288109

(32) 優先日 平8(1996)10月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 石井 義人

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 西田 達也

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 藤田 淳

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立

化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

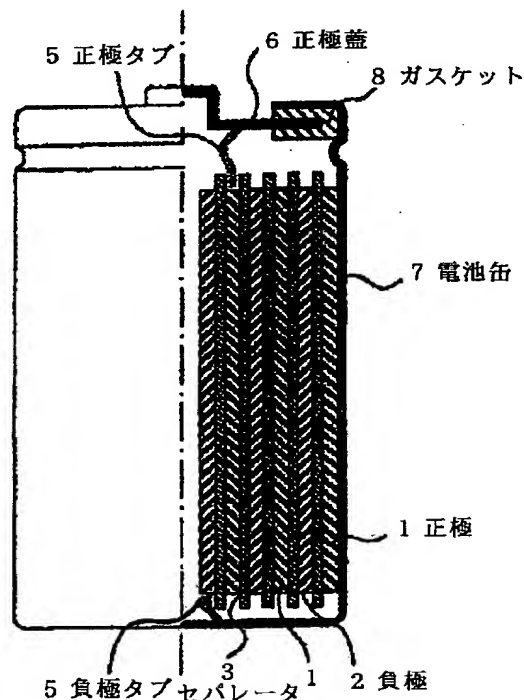
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及びその製造法並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量のリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極の製造法並びに高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とを一体化してなるリチウム二次電池用負極において、加圧、一体化後の黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ であるリチウム二次電池用負極、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を $1 \sim 50$ 重量%添加し、これを混合、焼成、粉碎した黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、溶剤を乾燥させた後、加圧して一体化することを特徴とする前記リチウム二次電池用負極の製造法並びに前記リチウム二次電池用負極、若しくは前記の製造法で製造されたリチウム二次電池用負極と、正極とをセパレータを介して対向して配置し、かつその周辺に電解液が注入されたリチウム二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とを一体化してなるリチウム二次電池用負極において、加圧、一体化後の黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ であるリチウム二次電池用負極。

【請求項2】 黒鉛粒子が、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子である請求項1記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項3】 黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である請求項1又は2記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項4】 黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を $1 \sim 50$ 重量%添加し、これを混合、焼成、粉碎した黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、溶剤を乾燥させた後、加圧して一体化することを特徴とする請求項1、2又は3記載のリチウム二次電池用負極の製造法。

【請求項5】 請求項1、2又は3記載のリチウム二次電池用負極、若しくは請求項4記載の製造法で製造されたリチウム二次電池用負極と、正極とをセパレータを介して対向して配置し、かつその周辺に電解液が注入されたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用負極及びその製造法並びにリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、急速充放電特性、サイクル特性等に優れたリチウム二次電池とそれを得るためのリチウム二次電池用負極及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のリチウム二次電池用負極は、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉碎した黒鉛粒子、メソカーボンマイクロビーズを黒鉛化した球状粒子などを用いたものがある。これらの黒鉛粒子は、有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウム二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭62-23433号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子は、c軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いので、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きい、いわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。この鱗状の黒鉛粒子は、アスペクト比が大きいために、バ

インダと混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗状の黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するc軸方向の歪みにより電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、負極密度を 1.5 g/cm^3 以上にすると、負極黒鉛にリチウムが吸蔵・放出されにくくなり、急速充放電特性、放電容量が急激に低下する問題がある。リチウム二次電池は、負極密度を高くすることで、体積当たりのエネルギー密度を大きくさせることが期待できる。そこでリチウム二次電池の体積当たりのエネルギー密度を向上させるために、負極密度を高くしたときの放電容量の低下が少ない負極が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、高容量のリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極を提供するものである。請求項2及び3記載の発明は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極を提供するものである。請求項4記載の発明は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極の製造法を提供するものである。請求項5記載の発明は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とを一体化してなるリチウム二次電池用負極において、加圧、一体化後の黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ であるリチウム二次電池用負極に関する。また本発明は、この黒鉛粒子が、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子であるリチウム二次電池用負極に関する。また、本発明は、この黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である請求項1又は2記載のリチウム二次電池用負極に関する。

【0006】また本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を $1 \sim 50$ 重量%添加し、これを混合、焼成、粉碎した黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、溶剤を乾燥させた後、加圧して一体化することを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造法に関する。さらに本発明は、前記リチウム二次電池用負極、若しくは前記製造法で製造されたリチウム二次電池用負極と、正極とをセパレータを介して対向して配置し、かつその周辺に電解液が注入されたリチウム二次電池に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池用負極は、黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物と集電体とがー

体化され、一体化後の該黒鉛粒子及び結着剤の混合物の密度が $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする。前記密度は、好ましくは $1.55 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $1.6 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ の範囲とされる。本発明における負極を構成する黒鉛粒子及び結着剤の混合物の密度を高くすることにより、この負極を用いて得られるリチウム二次電池は、体積当たりのエネルギー密度を大きくすることができる。黒鉛粒子及び有機系結着剤の混合物の密度が 1.9 g/cm^3 を超えると、急速充電特性が低下し、 1.5 g/cm^3 未満では得られるリチウム二次電池の体積当たりのエネルギー密度が小さくなる。

【0008】本発明のリチウム二次電池用負極に用いる黒鉛粒子は、前記範囲に密度を設定できるものであればよく、例えば天然黒鉛等も用いることができるが、これらの中で、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子を用いることが好ましい。本発明において、扁平状の粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。黒鉛粒子において、複数の扁平状の粒子の配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の扁平状の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろえることなく集合している状態をいう。

【0009】この黒鉛粒子において扁平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子が、タール、ピッチ等のバインダーを炭素化した炭素質を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合してはいるが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。1つの黒鉛粒子において、扁平状の粒子の集合又は結合する数としては、3個以上であることが好ましい。個々の扁平状の粒子の大きさとしては、粒径で $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、これらが集合又は結合した黒鉛粒子の平均粒径の $2/3$ 以下であることが好ましい。

【0010】該黒鉛粒子を負極に使用すると、集電体上に黒鉛粒子が配向し難く、負極黒鉛にリチウムを吸蔵・放出し易くなるため、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。なお、図1に本発明で用いる黒鉛粒子の一例の粒子構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。図1において、

(a)は本発明で用いる黒鉛粒子の外表面の走査型電子顕微鏡写真、(b)は黒鉛粒子の断面の走査型電子顕微鏡写真である。(a)においては、細かな鱗片状の黒鉛粒子が数多く、それらの粒子の配向面を非平行にして結合し、黒鉛粒子を形成している様子が観察できる。

【0011】またアスペクト比が5以下である黒鉛粒子

は、集電体上で粒子が配向し難い傾向があり、上記と同様にリチウムを吸蔵・放出し易くなるので好ましい。アスペクト比は $1.2 \sim 5$ であることがより好ましい。アスペクト比が 1.2 未満では、粒子間の接触面積が減ることにより、導電性が低下する傾向にある。同様の理由で、さらに好ましい範囲の下限は 1.3 以上である。また、さらに好ましい範囲の上限は、 3 以下であり、アスペクト比がこれより大きくなると、急速充放電特性が低下し易くなる傾向がある。従って、特に好ましいアスペクト比は $1.3 \sim 3$ である。なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたとき、 A/B で表される。本発明におけるアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に 100 個の黒鉛粒子を選択し、 A/B を測定し、その平均値をとったものである。また、アスペクト比が5以下である黒鉛粒子の構造としては、より小さい黒鉛粒子の集合体又は結合体であることが好ましく、前記の、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子を用いることがより好ましい。

【0012】本発明で使用する黒鉛粒子は、比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、より好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とされる。該黒鉛粒子を負極に使用すると、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができ、また、第一サイクル目の不可逆容量を小さくすることができる。比表面積が、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなる傾向にあり、エネルギー密度が小さく、さらに負極を作製する際多くの結着剤が必要になる傾向にある。得られるリチウム二次電池の急速充放電特性、サイクル特性等がさらに良好な点から、比表面積は、 $1.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが極めて好ましい。比表面積の測定は、BET法(窒素ガス吸着法)などの既知の方法をとることができる。

【0013】さらに、本発明で用いる各黒鉛粒子のX線広角回折における結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.38 \AA 以下が好ましく、 3.37 \AA 以下であることがより好ましく、 3.36 \AA 以下であることがさらに好ましい。 c 軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 500 \AA 以上が好ましく、 $1000 \sim 10000 \text{ \AA}$ であることがより好ましい。結晶の層間距離 $d(002)$ が小さくなると、放電容量が大きくなる傾向がある。

【0014】本発明のリチウム二次電池用負極の製造法に特に制限はないが、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を $1 \sim 50$ 重量%添加して混合し、焼成した後粉碎することによりまず黒鉛粒子を得、ついで、該黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、該混合物を集電体に塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、加圧して一体化して前記密度にする

ことによって得ることができる。

【0015】黒鉛化可能な骨材としては、例えば、コークス粉末、樹脂の炭化物等が使用できるが、黒鉛化できる粉末材料であれば特に制限はない。中でも、ニードルコークス等の黒鉛化しやすいコークス粉末が好ましい。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが粉末状であれば特に制限はない。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、本発明で作製する黒鉛粒子の粒径より小さいことが好ましい。

【0016】さらに黒鉛化触媒としては、例えば鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、ケイ素または硼素の炭化物または酸化物が好ましい。これらの黒鉛化触媒の添加量は、得られる黒鉛粒子に対して好ましくは1~50重量%、より好ましくは5~40重量%の範囲、さらに好ましくは5~30重量%の範囲とされ、1重量%未満であると黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり黒鉛の結晶の発達が悪くなる傾向にあり、一方50重量%を超えると均一に混合することが困難で作業性が悪くなる傾向にある。

【0017】バインダとしては、例えば、タール、ピッチの他、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が好ましい。バインダの配合量は、扁平状の黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、5~80重量%添加することが好ましく、10~80重量%添加することがより好ましく、15~80重量%添加することがさらに好ましい。バインダの量が多すぎたり少なすぎると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易いという傾向がある。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、ニーダー等を用いて行われるが、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、50~300℃が好ましく、熱硬化性樹脂の場合には、20~100℃が好ましい。

【0018】次に上記の混合物を焼成し、黒鉛化処理を行う。なお、この処理の前に上記混合物を所定形状に成形しても良い。さらに、成形後、黒鉛化前に粉碎し、粒径を調整した後、黒鉛化を行っても良い。焼成は前記混合物が酸化し難い条件で焼成することが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス雰囲気中、真空中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は、2000℃以上が好ましく、2500℃以上であることがより好ましく、2800℃~3200℃であることがさらに好ましい。黒鉛化の温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪く、放電容量が低くなる傾向があると共に添加した黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子に残存し易くなる傾向がある。黒鉛化触媒が、作製する黒鉛粒子中に残存すると、放電容量が低下する。黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華することがある。

【0019】次に、得られた黒鉛化物を粉碎することが

好ましい。黒鉛化物の粉碎方法は、特に制限はないが、例えばジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法をとることができる。粉碎後の粒径は、平均粒径が1~100μmが好ましく、10~50μmであることがより好ましい。平均粒径が大きくなりすぎる場合は作製する電極の表面に凹凸ができ易くなる傾向がある。なお、本発明において平均粒径は、レーザー一回折粒度分布計により測定することができる。

【0020】本発明は、上記に示す工程を経ることにより、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させることができ、またアスペクト比が5以下の黒鉛粒子を得ることができ、さらに比表面積が8m²/g以下の黒鉛粒子を得ることができる。

【0021】得られた前記黒鉛粒子は、有機系結着剤及び溶剤を含む材料を混合して、シート状、ペレット状等の形状に成形される。有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。本発明においてイオン伝導率の大きな高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。これらの中では、イオン伝導率の大きな高分子化合物が好ましく、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【0022】黒鉛粒子と有機系結着剤との混合比率は、黒鉛粒子100重量部に対して、有機系結着剤を3~10重量部用いることが好ましい。溶剤としては特に制限はなく、N-メチル2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が用いられる。溶剤の量に特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、混合物に対して、30~70重量%用いられることが好ましい。

【0023】集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体を使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせて一体化してもよい。このようにして得られた負極はセパレータを介して正極を対向して配置し、かつ電解液を注入することにより、従来の炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池に比較して、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ不可逆容量が小さいリチウム二次電池を作製することができる。

【0024】本発明におけるリチウム二次電池の正極に用いられる材料については特に制限はなく、LiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄等を単独又は混合して使用することができる。電解液としては、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃等のリチウム塩を例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネ

ート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤に溶解したいわゆる有機電解液を使用することができる。

【0025】セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、図2に円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図2に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加工された正極1と、同様に加工された負極2が、ポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ね合わせたものを捲回し、これを金属製の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶7へ固定されている。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を引用し説明する。

実施例1

平均粒径が $8\mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部、タールピッチ20重量部、炭化ケイ素5重量部及びコールタール15重量部を混合し、 100°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 2800°C で焼成した後粉碎し、平均粒径が $25\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を作製した。得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、1.5であった。また得られた黒鉛粒子のBET法による比表面積は、 $2.1\text{m}^2/\text{g}$ であり、黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.365\AA 、結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 1000\AA 以上であった。さらに得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM写真)によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。

【0027】次いで得られた黒鉛粒子90重量%にN-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン(PVDF)を固形分で10重量%加えて混練し、黒鉛ペーストを得た。この黒鉛ペーストを厚さが $10\mu\text{m}$ の圧延銅箔に塗布し、さらに乾燥してN-メチルー2-ピロリドンを除去し、プレスで30MPaの圧力で圧縮し、黒鉛粒子とPVDFの混合物層の厚さが $80\mu\text{m}$ 及び密度が $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ の試料電極を得た。

【0028】得られた試料電極を3端子法による定電流充放電を行い、リチウム二次電池用負極としての評価を行った。図3はリチウム二次電池の概略図であり、試料電極の評価は図3に示すようにガラスセル9に、電解液10としてLiPF₆をエチレンカーボネート(EC)及びジメチルカーボネート(DMC)(ECとDMCは体積比で1:1)の混合溶媒に1モル/リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極11、セパ

レータ12及び対極13を積層して配置し、さらに参照極14を上部から吊りしてリチウム二次電池を作製して行った。なお、対極13及び参照極14には金属リチウムを使用し、セパレータ12にはポリエチレン微孔膜を使用した。得られたリチウム二次電池を用いて試料電極11と対極13の間に、試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の面積に対して、 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で5mV(Vvs. Li/Li⁺)まで充電し、1V(Vvs. Li/Li⁺)まで放電する試験を50サイクル繰り返したが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させ、このときの黒鉛粒子とPVDFの混合物の体積に対する放電容量を表1に示す。

【0029】実施例2

プレスでの圧縮力を40MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは $80\mu\text{m}$ 及び密度は $1.63\text{g}/\text{cm}^3$ であった。次いで、実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行ったが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0030】実施例3

プレスでの圧縮力を80MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは $80\mu\text{m}$ 及び密度は $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ であった。次いで、実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行ったが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0031】実施例4

プレスでの圧縮力を100MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは $80\mu\text{m}$ 及び密度は $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ であった。次いで、実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行ったが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0032】比較例1

プレスでの圧縮力を20MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極の黒鉛粒子とPVDFの混合物の厚さは $80\mu\text{m}$ 及び密度

は1.45g/cm³であった。次いで、実施例1と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の試験を行ったが放電容量の低下は確認されなかった。また急速充放電特性評価として、0.3mA/cm²の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0033】比較例2

プレスでの圧縮力を140MPaとした以外は、実施例1と同様の工程を経て試料電極を得た。得られた試料電極 *10

表 1

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
黒鉛粒子と有機系結着剤の混合物の密度 (g/cm ³)		1.55	1.63	1.75	1.85	1.45	1.93
放 電 容 量 (mAh/cm ²)	放 電 電 流 0.5 mA/cm ² 時	542	662	570	587	509	527
	放 電 電 流 2.0 mA/cm ² 時	524	546	553	566	493	481
	放 電 電 流 4.0 mA/cm ² 時	500	522	528	512	473	416
	放 電 電 流 6.0 mA/cm ² 時	468	484	478	470	442	360

【0035】表1に示されるように、本発明のリチウム二次電池用負極を用いたリチウム二次電池は、高放電容量で、急速放電特性に優れることが示される。

【0036】

【発明の効果】請求項1記載のリチウム二次電池用負極は、高容量のリチウム二次電池に好適である。請求項2及び3記載のリチウム二次電池用負極は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なものである。請求項4記載の製造法によれば、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適なリチウム二次電池用負極が得られる。請求項5記載のリチウム二次電池は、高容量で、急速充放電特性及びサイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、(a)は粒子の外表面の写真、(b)は粒子の断面の写真である。

【図2】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図であ ※40

*の黒鉛粒子とPVDfの混合物の厚さは80μm及び密度は1.93g/cm³であった。次いで、例16と同様の工程を経て、リチウム二次電池を作製し、例16と同様の試験を行ったところ放電容量は15.7%低下した。また急速充放電特性評価として、0.3mA/cm²の定電流で充電し、放電電流を0.5、2.0、4.0及び6.0mA/cm²に変化させたときの放電容量を表1に示す。

【0034】

【表1】

※る。

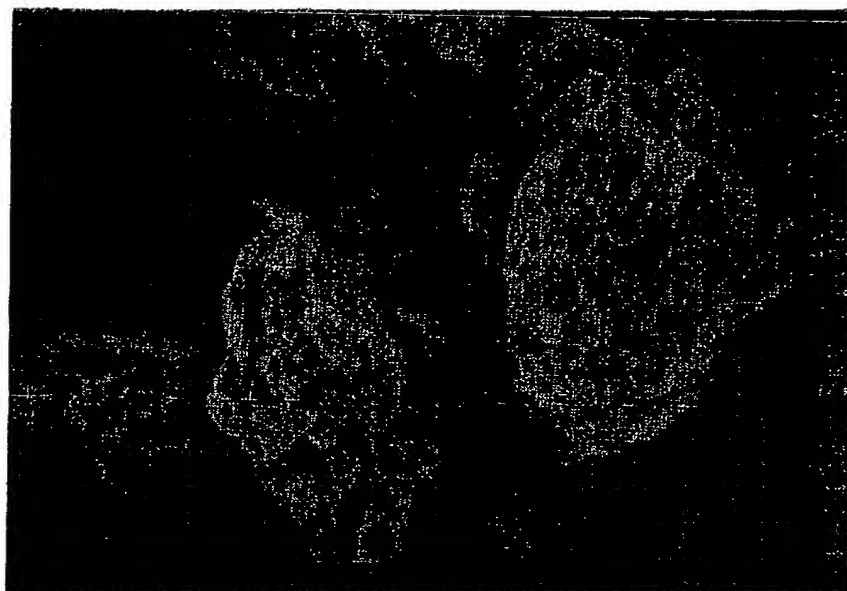
【図3】本発明の実施例で、充放電特性及び不可逆容量の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。

【符号の説明】

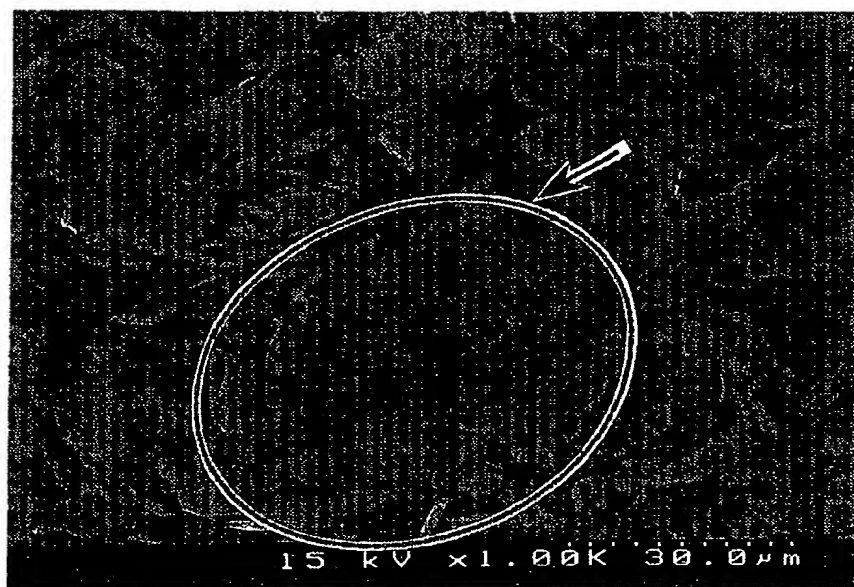
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極タブ
- 5 負極タブ
- 6 正極蓋
- 7 電池缶
- 8 ガスケット
- 9 ガラスセル
- 10 電解液
- 11 試料電極 (負極)
- 12 セパレータ
- 13 対極 (正極)
- 14 参照極

【図1】

図面代用写真

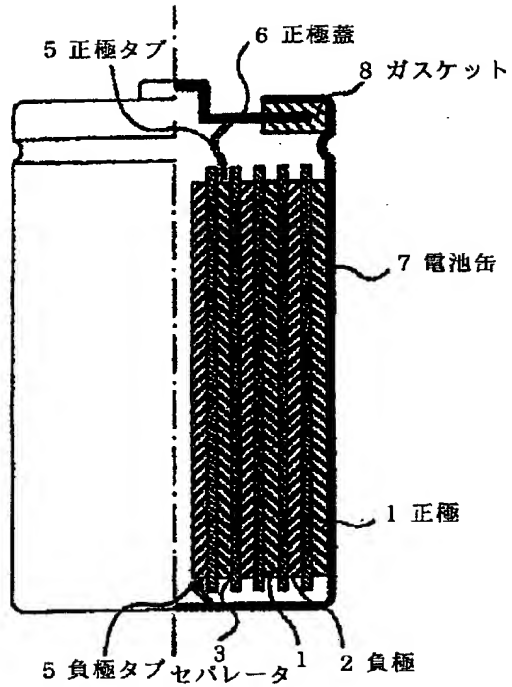


(a)

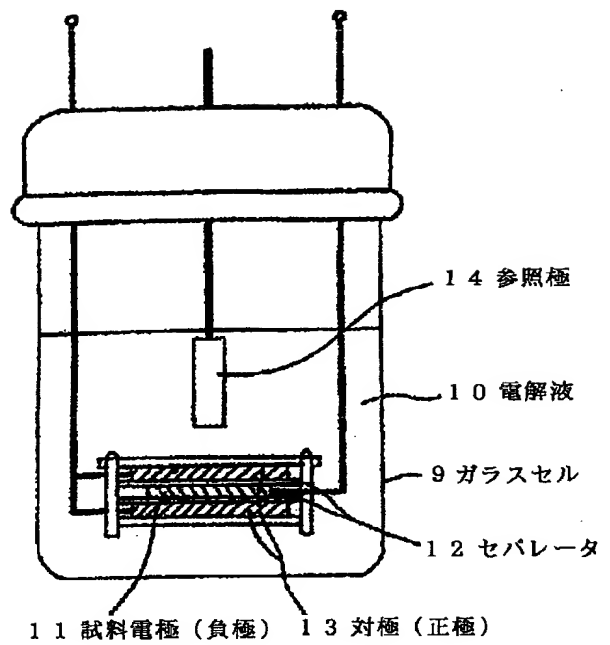


(b)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 和夫
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-31422

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58				
4/02	D			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平6-187926	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月19日	(71) 出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号
		(72) 発明者	鈴木 公仁 川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(72) 発明者	飯島 孝 川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 井上 雅生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池負極用炭素材料とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、放電容量が大きく、サイクル初期の段階からの充放電効率が高く、且つ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極材料としての炭素粉末を提供する。

【構成】 本発明のリチウム二次電池負極用炭素材料は、ピッチを原料とする炭素粉末をホウ素化合物共存下で熱処理して調製した黒鉛化炭素粉末であって、 $CTE \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 40 \text{ nm}$ 、 $R \geq 0.6$ であることを特徴とする。また、黒鉛化炭素粉末におけるホウ素の存在比が15重量%以下である。そして、本発明の炭素負極材料の製造方法は、ピッチを原料とする炭素粉末にホウ素化合物をホウ素換算で20重量%以下で混合し、不活性雰囲気下、2500℃以上、0.1～10時間熱処理するものである。さらに、そのホウ素化合物がホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の少なくとも一つである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピッチを原料とする炭素粉末をホウ素化合物共存下で熱処理して調製した黒鉛化炭素粉末であって、その炭素粉末の熱膨張係数（CTE）、X線回折法における炭素網面層の面間隔（ d_{002} ）及び結晶子のC軸方向の大きさ（ L_c ）、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における 1360 cm^{-1} バンドの 1580 cm^{-1} バンドに対する強度比（ $R = I_{1360}/I_{1580}$ ）がそれぞれ $\text{CTE} \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $d_{002} \leq 0.337\text{ nm}$ 、 $L_c \geq 40\text{ nm}$ 、 $R \geq 0.6$ であることを特徴とするリチウム二次電池負極用炭素材料。

【請求項2】 その黒鉛化炭素粉末におけるホウ素化合物のホウ素としての存在比が0.01重量%以上15重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項3】 ピッチを原料とする炭素粉末に対してホウ素換算で0.1重量%以上20重量%以下の割合でホウ素化合物粉末を混合し、不活性雰囲気下で 2500°C 以上の温度で0.1～10時間熱処理することを特徴とするリチウム二次電池負極用炭素材料の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載のホウ素化合物粉末がホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の少なくとも一つであることを特徴とするリチウム二次電池負極用炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムの挿入・脱離反応を利用するリチウム二次電池負極用炭素材料とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の電気・電子機器の小型化、軽量化に伴い、二次電池に対する高エネルギー密度化の要求がますます強くなっている。この要求を満たす高エネルギー密度二次電池としては、リチウム二次電池が目ざされ、その開発が急がれている。

【0003】 このリチウム二次電池の開発における最大の課題は、負極に用いるリチウム金属の充放電の繰り返しに伴うサイクル劣化である。

【0004】 この問題を解決するためにリチウム金属の代替材料が種々検討されているが、その中で最も有力視されているのが炭素材料である。

【0005】 リチウム二次電池の負極に炭素材料を用いた系では、充電時に多量のリチウム塩を溶解させた電解液中から炭素材料の炭素網面層の層間にリチウムが挿入し、放電時には挿入されたリチウムがイオンとして放出される、いわゆるインターカレーション・デインターカレーション（挿入・脱離）反応を利用する。

【0006】 そのため、高い電極性能を有する炭素負極材料の開発の最大のポイントは、炭素材料の結晶構造であり、その結晶構造の規則性から、難黒鉛化性炭素材

料、易黒鉛化性炭素材料の大きく二つの方向性で研究がなされている。

【0007】 易黒鉛化性材料は黒鉛構造が発達するほど、リチウムとの層間化合物を安定に形成しやすく、多量のリチウムが炭素網面層の層間へ挿入され、放電容量が大きくなるという報告（例えば、電気化学及び工業物理化学、61（2）、1383（1993））がある。

【0008】 最終的には黒鉛とリチウムとの理想的な黒鉛層間化合物 LiC_6 が形成され、この場合の放電容量（ 372 mAh/g ）が一般に炭素負極材料の理論容量（限界値）とされている。

【0009】 理想的な黒鉛結晶構造を有する天然黒鉛に着目した検討は、古くから行なわれている（例えばJ. Electrochem. Soc., 117, 222（1970）、Carbon, 13, 337（1975）、特開昭64-2258号公報など）が、天然黒鉛の結晶構造は、炭素網面層が特定方向へ優先配向をしているため、材料中でのリチウムの拡散方向が限定され、しかもその拡散距離が非常に長い。

20 【0010】 従って、微弱な充放電電流密度下においてのみ、高い放電容量を得ることが確認されている（例えば、Electrochimica Acta, 38（9）、1179（1993））。

【0011】 しかしながら、実用的な見地からは、充放電時の電流密度を高くできないために、その使用範囲に大きな制約を受ける。

30 【0012】 また、メソフェースピッチの光学的異方性相が球状に生成した段階で採取して調製したメソフェース小球体に関しても、サイクル特性に問題があると指摘されていた（例えば、第34回電池討論会3A07）。

【0013】 ピッチコークスは易黒鉛化性材料の部類に属し、超高温の温度領域での黒鉛化処理により天然黒鉛に近い炭素網面層の層間距離に近づくが、天然黒鉛ほど黒鉛化が発達せず、その結晶構造は炭素網面層が特定方向へ優先配向していない。

40 【0014】 従って、天然黒鉛にみられた高い電流密度下での使用範囲の制約はなく、リチウム二次電池用負極材料として非常に有望な材料であり、これまで多くの研究がなされている（例えば、特開昭63-121257号公報、特開平1-204361号公報、特開平4-206276号公報など）。

【0015】 しかし、通常のコークスの超高温熱処理（ $2000^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ 焼成）品の放電容量は、理論容量（ 372 mAh/g ）と比較して低く（ $<270\text{ mAh/g}$ ）、さらなる性能の改善が求められていた。

50 【0016】 最近、このピッチコークスの性能改善に向けて、幾つかの検討がなされている。例えば、ピッチへ H_3BO_3 等を添加し、 2000°C で炭化処理した炭素粉末に関する報告（特開平5-251080号公報、特開平5-266880号公報）、ピッチコークスの六員環

網目格子を形成する炭素原子の一部をホウ素及び窒素原子で置換した炭素粉末に関する報告（特開平5-290843号公報）などがある。

【0017】前者では、炭素網面層の層間にホウ素化合物が入り込むことによりリチウムのドーブ量（放電容量）を改善することを狙ったものである。

【0018】しかしながら、充放電のサイクル進行に伴う容量の低下が比較的大きいことが課題である。

【0019】また、後者については、ピッチコークスの炭素網面層の骨格を形成する炭素原子の一部をホウ素原子や窒素原子で置換した化合物（ BC_3 、 BC_3N ）にすることにより、リチウムのドーブ量（放電容量）を改善することを狙ったものである。

【0020】しかし、化合物粉末の電気的性質が半導体的となるため、充放電時の過電圧が大きくなり、実用的な充放電電圧領域では高い放電容量が得られず、また炭素材料中に挿入されたリチウムを効率良く引き抜くことができないため、高い初期効率が得られないという課題を残す。

【0021】本発明者らは、広範なピッチコークス粉末についてその電極特性を鋭意研究した結果、コークスの組織を強く反映する熱膨張係数が電極特性、特にサイクル特性に非常に重要であることを見だし、先に出願を行った。

【0022】また、結晶構造の観点から検討した結果、黒鉛化度が高くなるほど放電容量が大きくなることを見いだした（電気化学及び工業物理化学、61（2）、1383（1993））。

【0023】さらに、電解質の分解反応等の副反応に関与すると思われる炭素粉末表面に露出する炭素網面のエッジ部の割合（表面層での結晶子の配向状態）に着目して検討した結果、炭素網面のエッジ部の割合が少ないほど初期効率が高くなることを見いだした。

【0024】従って、さらなる性能向上のためには、最適な熱膨張係数（組織）、及び、通常の超高温熱処理では得られない高い黒鉛化度を有し、且つ、炭素粉の表面層における結晶子の配向が乱れた構造を有する炭素材料を開発することが重要である。

【0025】通常の超高温熱処理で調製した炭素粉末よりも高い黒鉛化度を有する炭素粉末を得る方法として、高品位炭素繊維製造における緊張下熱処理、熱分解炭素の応力下での処理等の物理的手法や、黒鉛化触媒を利用する化学的手法がある。

【0026】これらのうち、黒鉛化触媒による黒鉛化促進とは、結晶性の低い炭素質を金属や無機化合物の触媒作用により黒鉛化度を向上させるものである。

【0027】黒鉛化触媒の作用機構については、これまでの報告（例えば、Ber. Deut. Keram. Gas., 45, 224（1968）など）によると、二つの機構が考えられている。

【0028】一つは、通常”溶解—再析出”機構と呼ばれるもので、触媒がより黒鉛化度の低い炭素質を溶解し、黒鉛を析出しながら炭素中を移動するモデルである。

【0029】もう一つは、”炭化物生成—分解”機構と呼ばれるもので、黒鉛化度の低い炭素質が触媒と反応して炭化物を生成し、この炭化物が更に高温で分解して黒鉛を生成するモデルである。

10 【0030】即ち炭素材料への黒鉛化触媒添加の機能の本質は、触媒共存下の焼成における黒鉛構造及び組織構造の発達を促進する作用にある。

【0031】焼成の際、黒鉛化触媒は黒鉛結晶中に固溶し、その際に結晶の歪みを除去する効果をもたらし、その結果、黒鉛構造が発達するとされている（炭素、102（1980）118）。

20 【0032】さらに、炭素材料への黒鉛化触媒を利用した黒鉛化炭素粉末は、その機構は明らかではないが、通常の熱処理品と比較してアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析における 1360 cm^{-1} バンドの 1580 cm^{-1} バンドに対する強度比（ $R = I_{1360}/I_{1580}$ ）が大きくなることが確認されている（炭素、128（1987）2）。

【0033】このR値は結晶表面から数nm程度までの表面層における黒鉛結晶子の配向状態を反映していると思われるため、黒鉛化触媒を利用した黒鉛化により調製した炭素質粉末は、炭素の結晶表面層における結晶子の配向状態が相当乱れた構造であり、炭素粉末表面に露出する炭素網面のエッジ部の割合が少ない表面性状を有する材料である。

30 【0034】黒鉛化触媒による黒鉛化促進の研究については古くから行なわれている（例えば、U. S. Patent, 568323（1896）、炭素、41, 18（1965）、Carbon, 3, 387（1966）、Carbon, 7, 185（1969）など）。

【0035】しかし、これらはいずれもコスト削減に向けてできるだけ低温で黒鉛化度を向上させ、高温処理と同じ効果を得ようとする製造法に主眼を置いたもの、あるいは、黒鉛化触媒による成型物の緻密化を利用して機械的強度向上を図ることに主眼を置いたものに限られていた。

40 【0036】従って、黒鉛化触媒作用を用いた炭素質粉末をリチウム二次電池負極におけるリチウムの挿入・脱離反応といった機能性材料として利用する試みはこれまで全くなされていなかった。

【0037】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を鑑み、放電容量が大きく、サイクル初期の段階からの充放電効率が高く、且つ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極材料としての炭素粉末を提供することを目的とするものである。

【0038】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高い電極特性を有するリチウム二次電池負極用炭素材料を鋭意検討した結果、炭素材料の組織、及び結晶構造が電極特性を大きく支配する因子であることを見いだした。

【0039】特にピッチコークス粉と黒鉛化触媒（ホウ素化合物）粉末との超高温熱処理によって調製した炭素粉末は、通常の超高温熱処理（2000℃～3000℃焼成）では得られない高い黒鉛化度をもった黒鉛結晶となり、且つ、光学的異方性相の発達した組織となることから、高い放電容量、初期充放電効率、及び優れたサイクル特性を有することを見いだした。

【0040】さらに、この炭素粉末はラマンスペクトル分光測定の結果、通常の熱処理品よりもそのR値が大きくなり、炭素粉の表面層の結晶子の配向が乱れた構造を有することから、充放電初期の電解質の分解反応に関与する炭素網面のエッジ部の割合が少なくなるため、初期効率が大幅に改善されることを見いだした。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

【0041】即ち、本発明のリチウム二次電池負極用炭素材料は、ピッチを原料とする炭素粉末をホウ素化合物共存下で熱処理して調製した黒鉛化炭素粉末であって、その炭素粉末の熱膨張係数（CTE）、X線回折法における炭素網面層の間隔（ d_{002} ）、結晶子のC軸方向の大きさ（Lc）、及び、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における1360 cm^{-1} バンドの1580 cm^{-1} バンドに対する強度比（ $R = I_{1360}/I_{1580}$ ）がそれぞれ $\text{CTE} \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、 $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $Lc \geq 40 \text{ nm}$ 、 $R \geq 0.6$ であることを特徴とするものである。

【0042】また、その黒鉛化炭素粉末におけるホウ素化合物のホウ素としての存在比が0.01重量%以上15重量%以下であることを特徴とする炭素粉末である。

【0043】そして、本発明のリチウム二次電池用炭素負極材料の製造方法は、ピッチを原料とする炭素粉末に対してホウ素換算で0.1重量%以上20重量%以下の割合でホウ素化合物粉末を混合し、不活性雰囲気下で2500℃以上の温度で0.1～10時間熱処理することとを特徴とするものである。

【0044】さらに、そのホウ素化合物粉末がホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の少なくとも一つであることを特徴とするものである。

【0045】尚、本発明でいう黒鉛化触媒とは、黒鉛化度の低い炭素質材料を通常の黒鉛化処理では得られない高い黒鉛化度の黒鉛構造炭素へ変化させる効果を有する物質を意味するものである。

【0046】以下に本発明のリチウム二次電池負極用炭素材料の規定に用いた種々の物性値の表現方法、及び測定方法を示す。

【0047】（1）X線回折法・・・ d_{002} 、Lc

CuK α をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用し、炭素材料に対し（002）回折ピークを測定し、そのピーク位置及びその半値幅より、それぞれ d_{002} 、Lcを算出する。

【0048】算出方法は、例えば「炭素繊維」（近代編集社、昭和61年3月発行）733～742頁に記載されている。

【0049】（2）ラマン分光法・・・ $R = I_{1360}/I_{1580}$

10 黒鉛構造の有する9種の格子振動のうち、網面内格子振動に相当する E_{2g} 型振動に対応した1580 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルと、主に表層部での結晶欠陥等の結晶構造の乱れを反映した1360 cm^{-1} 近傍のラマンスペクトルをアルゴンレーザーを用いたラマン分光分析により測定する。

【0050】それぞれのラマンスペクトルの強度値よりその強度比 $R = I_{1360}/I_{1580}$ を算出する。但し、この測定に用いる試料はその平均粒度を10～30 μm になるように調製したものとす。

20 【0051】（3）熱膨張係数（CTE）

3-1）試料調整

黒鉛化触媒と共に熱処理して得られた黒鉛化ピッチコークス粉に、バインダーピッチ粉を30～50重量%の割合で混合、混練したものをピンミル等を用いて平均粒度が10～30 μm となるように粉砕して調整する。

【0052】混合にはニーダーを用い、200℃～300℃で所定の時間、開放系で混練することにより、バインダーピッチ中の揮発成分を除去し、測定に用いる成型体の焼成時での膨れによる割れを防ぐ。

30 【0053】3-2）成型と焼成、黒鉛化処理

3-1）で調整した試料を金型を用いてプレス成型し、ブロックを予備成型する。さらに、このブロックをCIP（冷間等方静水圧プレス）法により最終成型を行い、成型したブロックを不活性雰囲気下、比較的緩やかな昇温速度で2600℃まで昇温、2600℃で1時間保持して、ブロック中のバインダーピッチ成分を黒鉛化し、測定用試料を調製する。

【0054】3-3）熱膨張率の測定

40 黒鉛化処理したブロックから10mm×10mm×50mmの成型体を切り出す。この成型体の長さを、室温（ L_{rt} ）と500℃（ L_{500} ）で測定し、下式により熱膨張率（CTE）を算出する。

【0055】

【数1】

$$\text{CTE} = (L_{500} - L_{\text{rt}}) / L_{\text{rt}} \times (500 - \text{室温})$$

【0056】以下に本発明の具体的な内容について述べる。

50 【0057】本発明は、リチウム二次電池用炭素負極材料として有望な易黒鉛化性材料の部類に属するピッチコークス粉末を通常の黒鉛化処理で得られる以上に黒鉛化

度を向上させ、且つ、光学的異方性相の発達した組織にし、さらに炭素粉の結晶表面層の結晶子の配向が乱れた構造とすることを目的として、黒鉛化触媒作用を適用することに着目したものである。

【0058】従って、本発明はコークスと共に焼成する黒鉛化触媒の触媒作用によって黒鉛化が促進され、光学的異方性相が発達し、且つ、炭素粉の結晶表面での結晶子の配向状態を乱すことが本質的に重要であって、添加した触媒の一部がコークスの炭素網面層の層間に入り込むこと、或いはコークスの骨格である炭素網面の六員環網目格子を形成する炭素原子を置換することは重要ではない。

【0059】黒鉛化触媒作用を有する触媒としては、前述した機構において触媒が炭素質と反応して炭化物を生成する、あるいは炭素を固溶する段階を経由することから、炭化物を形成しやすい元素、及びその元素を含んだ化合物が考えられる。

【0060】本発明者らは、その触媒として種々の化合物を検討した結果、ピッチコークスの黒鉛化には、ホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸が非常に有効であり、これらホウ素化合物の黒鉛化触媒作用により結晶構造、光学的異方性相の発達した組織、結晶表面での結晶子の配向の乱れた構造を有する炭素質材料は、ドーブしたリチウムの炭素材料中に多くのサイトを有する、即ち放電容量の大きい、充放電初期効率の高い、サイクル特性の優れた電極性能を示すことを見いだした。

【0061】黒鉛構造の発達度合いの指標である黒鉛化度に関し、炭素質材料を規定するX線回折法によるパラメーターとして、 $d_{002} \leq 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c \geq 40 \text{ nm}$ を満たすことが必要であることが判明した。

【0062】この黒鉛化度を有する炭素質材料は、本発明にある黒鉛化触媒との熱処理以外には得ることができない。

【0063】ピッチコークスを通常の熱処理温度で焼成した場合には、 $d_{002} > 0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c < 40 \text{ nm}$ となってしまうため、黒鉛構造の発達の程度が低く、リチウムのドーブ量が小さくなり、高い放電容量を得ることができない。

【0064】光学的異方性相の発達度合いに関しては、熱膨張係数(CTE)をパラメーターとすることができ

る。

【0065】一般に、熱膨張係数(CTE)は炭素粉の組織の微細化の程度を良く反映することが知られている。

【0066】即ち、組織が大きい(光学的異方性組織が発達する)場合にはCTEが小さく、組織が微細になるほどCTEは大きくなる。

【0067】この組織と負極特性、特に初期効率に関して検討した結果、熱膨張係数(CTE)は $CTE \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ を満たすことが必要であることが判明し

た。

【0068】 $CTE > 3.0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ の場合には組織が微細であり、固体内部でランダムに配向した黒鉛結晶子が黒鉛構造の未発達な結晶部分により接続されている。

【0069】そのため、固体中を拡散するリチウムが固体中に多数存在するこれら結晶子同志の接続部分にトラップされて拡散を阻害されるため、リチウムのドーブ量が小さくなり、大きな放電容量を得ることができず、また、初期充放電効率も低下してしまう。

【0070】炭素粉の表面層の結晶子の配向の度合いに関しては、アルゴンレーザーを用いたラマン分光法における 1360 cm^{-1} バンドの 1580 cm^{-1} バンドに対する強度比($R = I_{1360} / I_{1580}$)をパラメーターとすることができる。

【0071】このR値はグラファイト層の積層配列規則性の乱れた結晶構造を反映し、結晶局部(主に炭素粉の表層部)の構造が、六方晶対称性からより低い対称性へ移行或いは消失した黒鉛結晶子の発達・配向の度合いを意味するものである。

【0072】初期効率の観点からこのR値を検討した結果、 $R \geq 0.6$ を満たすことが必要であることが判明した。

【0073】 $R < 0.6$ の場合には、表面層の結晶子の配向がかなり進んで表面に露出する炭素網面部のエッジ部の割合が多い状態であるため、炭素粉表面での電解質の分解反応が進行しやすく、初期効率が大幅に低下してしまう。

【0074】本発明者らは、高い負極特性を有する炭素材料を鋭意研究した結果、炭素材料の組織、結晶構造、及び炭素粉表面層の結晶子の配向が非常に重要な因子であり、ホウ素化合物の黒鉛化触媒効果により黒鉛構造の発達した結晶構造、且つ、光学的異方性相の発達した組織、さらに炭素粉表面層における結晶子の配向が乱れた構造を有する炭素質材料を得、この炭素質材料が従来の負極材料よりも非常に高い電極特性を有することを見いだした。

【0075】この優れた電極特性における炭素材料の結晶構造、組織、及び結晶表面層での結晶子の配向状態の重要性を以下のように考察する。

【0076】即ち、放電容量は、隣接した炭素網平面の層間におけるリチウムの挿入可能で、且つ、その位置での安定なサイトを多くするといった静的な因子、及び材料中でのリチウムの拡散を円滑にすることなどの動的な因子によって決定される。

【0077】即ち、大きな放電容量を得るためには、炭素材料中でのリチウムの占有サイトが多いこと、材料中でのリチウムの拡散係数が大きいこと、且つ、リチウムの拡散経路が確保されていることが要求される。

【0078】炭素材料の結晶構造は、静的な因子に大き

な影響を与え、組織構造は動的な因子に大きな影響を与えると考えられる。

【0079】炭素材料中に挿入されたリチウムが材料内の安定なサイトに辿り着き、黒鉛層間化合物 (LiC_x) を形成するのは、炭素材料の結晶構造が発達するほど容易になるものと思われる。

【0080】また、材料内でのリチウムイオンの拡散は結晶性が高いほうが良好であり、適度な拡散経路を確保するためには光学的異方性相の発達した組織にすることが重要である。

【0081】初期効率を向上させるためには、固体表面に露出する炭素網平面のエッジ部の割合を減らし、エッジ部での電解質の分解反応といった副反応に消費される電気を減らすことが重要である。

【0082】固体表面に露出する炭素網平面のエッジ部の割合に関しては、炭素粉の表面層の結晶子の配向の度合いを指標とすることができ、その配向度合いが乱れていることが固体表面に露出する炭素網平面のエッジ部の割合を減らすことになるため、初期効率の改善に非常に有効である。

【0083】また、サイクル特性を向上させるには、その機構は必ずしも明確ではないが、一つ一つの炭素粒子内の組織を発達させることが非常に効果的である。

【0084】これら各電極性能を十分に発揮させるためには、本発明にある黒鉛化触媒との焼成によって調製した炭素粉末の平均粒度 (Mie の散乱理論による光散乱法を用いた粒度分布測定結果における重量平均値) を $50\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。平均粒度が $50\mu\text{m}$ を超えると、リチウムが炭素粉末内部まで挿入することが困難となり、ピッチコークス粉末の利用率が低下して初期充放電効率及び放電容量が小さくなってしまう。

【0085】本発明は、リチウム二次電池の負極に最適な形態、黒鉛構造、光学的異方性相の発達しやすいピッチコークスを母材料として、これにホウ素化合物を添加して焼成することにより、コークス中へのホウ素化合物の固溶・拡散を経て、コークスの黒鉛化度を向上させ、光学的異方性組織を発達させるというものである。

【0086】しかしながら、黒鉛中へのホウ素化合物の固溶量には限界があり、その限界以上の過剰なホウ素化合物は、最終的に炭化ホウ素 (B_4C) として残存することになる (*J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (1967) 142)。

【0087】実際、焼成後の炭素質粉末をX線回折により相同定したところ、炭化ホウ素と思われるピークは見られなかったが、どのホウ素化合物を過剰に共存させて焼成した場合にも、焼成後の容器の器壁に黒色物質が付着しており、それが炭化ホウ素であることをX線回折により確認した。

【0088】焼成後の炭素粉中に含まれるホウ素の含有量に関して検討した結果、負極として最適な特性を示す

ホウ素の含有量は0.01重量%以上15重量%以下が好ましいことが判明した。

【0089】ホウ素含有量が15重量%を超える場合には、固溶限界以上のホウ素化合物が B_4C としてコークス粉中に残存するが、リチウムのドーブ反応には全く関与しないため、放電容量が低下してしまう。

【0090】ホウ素含有量が10重量%を超え15重量%以下の炭素質粉末では、放電容量が $260\sim 280\text{mAh/g}$ 、初期効率が60~80%であり、さらにホウ素含有量が10重量%以下の炭素質粉末では、放電容量が $280\sim 350\text{mAh/g}$ 、初期効率が80~95%であるため、より好ましい。

【0091】一方、ホウ素含有量が0.01重量%未満の炭素粉末では触媒の効果が十分発揮されず、その電極性能は通常の熱処理品とほとんど変わらず、何ら改善されていない。

【0092】本発明に用いたピッチコークスは、リチウム二次電池用炭素負極材料として最適な黒鉛構造 (グラフアイト層の積層配列規則性) を形成しやすい炭素質材料である。

【0093】ピッチコークスの原料であるピッチについては、焼成によって黒鉛結晶性が発達しやすいもの、いわゆる黒鉛化のしやすい (易黒鉛化性) ことが本質的に重要であり、特にその原料を制限するものではないが、例示すれば、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ、高分子重合体の熱分解により得られるピッチ等を挙げることができ、また、これらのピッチに水添処理等を施したものでよい。

【0094】また、本発明で用いるピッチコークス粉末の形状は、平均粒度を $50\mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。

【0095】平均粒度が $50\mu\text{m}$ を超えるピッチコークス粉末を用いて黒鉛化触媒と共に焼成した炭素質粉末は、熱処理過程での炭素質粉末同志の焼結反応が進行するため、平均粒度が $50\mu\text{m}$ よりも大きくなってしまい、焼成後の炭素質粉末の電極性能を十分に発現させることができない。

【0096】以上のようなピッチコークスの粉砕方法は、上述の平均粒度の範囲であることを満たす方法、装置であれば何らこれを制限するものではないが、例えば、摩擦粉砕型のボールミル、衝撃圧縮粉砕型の振動ディスクミル、振動ボールミル、ジェットミル、剪断粉砕型のカッティングミル、ピンミル等を使用することができ。

【0097】また、ピッチコークスと共に焼成するホウ素化合物、即ちコークスの黒鉛化に有効なホウ素、炭化ホウ素、酸化ホウ素、ホウ酸の焼成前の添加量は、ホウ素換算で0.1重量%以上20重量%以下であることが望ましい。

【0098】焼成時には超高温になるため、黒鉛化触媒であるホウ素化合物自身の融点、或いは沸点以上の温度に達し、添加したホウ素化合物の一部が熱処理中に一部消失してしまう。

【0099】従って、焼成後の炭素粉中に存在するホウ素含有量は、焼成前に添加したホウ素化合物のホウ素換算での含有量よりも減少する。

【0100】しかし、焼成前に添加するホウ素化合物がホウ素換算で20重量%を越えた場合には、焼成後の炭素粉中のホウ素含有量が15重量%を越えてしまうため、多量の炭化ホウ素が混在し、放電容量の低下を引き起こすことになる。

【0101】また、添加するホウ素化合物がホウ素換算で0.1重量%に満たない場合には、焼成段階において黒鉛化触媒として十分機能しない。

【0102】熱処理時に添加する黒鉛化触媒の形状については、用いる炭素質粉末が均一に触媒黒鉛化するのであれば何らこれを制限するものではないが、炭素質粉末と同程度の粒度の粉体であるのが望ましい。

【0103】炭素質粉末より極端に大きい粒度のものは、炭素質粉末との接触面積が小さく、炭素質粉末が十分触媒黒鉛化されない。

【0104】また、炭素質粉末と黒鉛化触媒粉末との混合方法に関しては、触媒作用が十分機能するように炭素質粉末中に触媒粉末が均一分散されているのであれば、特にこれを制限するものではないが、例示すれば、ボールミルやニーダー等を使用して所定の時間、湿式或いは乾式で混合する方法などがある。

【0105】ホウ素化合物を含有するピッチコークス粉末の熱処理温度に関しては、熱処理後の粉末の黒鉛化度、及び光学的異方性相を発達させる目的から、できるだけ高い温度が望ましく、不活性雰囲気（窒素、或いはアルゴン）下、2500℃以上の温度で0.1～10時間程度の熱処理が望ましい。

【0106】熱処理温度が2500℃未満であると、ホウ素化合物を含有するピッチコークスの黒鉛構造、及び光学的異方性相が十分に発達しないため、放電容量が小さく、且つ、充放電サイクル初期の段階での電流効率が低くなってしまう。

【0107】また、熱処理時間が0.1時間未満では、黒鉛化触媒の触媒作用を機能させるのに十分でなく、熱処理後の炭素質粉末の黒鉛化構造、組織構造が発達せず、高い電極性能を得ることができない。

【0108】一方、10時間以下の熱処理により炭素質粉末の結晶構造、光学的異方性相が十分発達するため、10時間を越えて熱処理することは経済的理由から適当でない。

【0109】さらに、10時間以上熱処理することにより、炭素質粉末同志の焼結反応が進行して、焼成後の炭素質粉末の粒度が著しく大きくなるため、粒度の大きな

炭素質粉末では、リチウムが粉末内部まで挿入することが困難となり、粉末の利用率が低下するため電極性能が低下してしまう。

【0110】本発明が提供するピッチコークス粉末の成型に関しては、リチウム電池に用いる粉末状電池活物質に対し、通常用いられる方法で成型することが可能であり、ピッチコークス粉末の性能を十分に引き出し、且つ、粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば何らこれに制限されるものではないが、例示すれば、ピッチコークス粉末にポリテトラフルオロエチレン等フッ素系樹脂粉末をバインダーにしてイソプロピルアルコール等を添加後、乾式混合、混練する方法がある。

【0111】また、ピッチコークス粉末にポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加した後、乾式混合物を金型に挿入し、ホットプレスにより成型する方法もある。

【0112】さらに、ピッチコークス粉末にポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤をバインダーにして、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作成し、集電体上に塗布、乾燥することにより成型することができる。

【0113】本発明の炭素材料は、正極活物質と有機溶媒系電解質と適宜に組み合わせて用いることができるが、これらの有機溶媒系電解質や正極活物質は、リチウム二次電池に通常用いることのできるものであれば、特にこれを制限するものではない。

【0114】正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $LiM(1)_{1-X}M(2)_XO_2$ (式中 X は $0 \leq X \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $M(1)$ 、 $M(2)$ は遷移金属を表し Co 、 Ni 、 Mn 、 Cr 、 Ti 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Al 、 In 、 Sn の少なくとも一種類からなる) 或いは $LiM(1)_{1-Y}M(2)_YO$ (式中 Y は $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $M(1)$ 、 $M(2)$ は遷移金属を表し Co 、 Ni 、 Mn 、 Cr 、 Ti 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Al 、 In 、 Sn の少なくとも一種類からなる)、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物 (V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_5 、 $etc.$) 及びその Li 化合物、一般式 $M_1M_2O_6S_{8-Y}$ (式中 X は $0 \leq X \leq 4$ 、 Y は $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 M は遷移金属をはじめとする金属を表す) で表されるシェブレル相化合物、或いは活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0115】有機溶媒系電解質における有機溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1、1-及び1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、 γ -

ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1、3-ジオキソラン、4-メチル-1、3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチル-2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイト等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0116】電解質としては、従来より公知のものを何れも使用することができ、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 等の一種または二種以上の混合物を挙げることができる。

【0117】

【作用】本発明のホウ素化合物の黒鉛化触媒作用を利用して、通常の熱処理では得られない高い黒鉛化度をもつ *

*た黒鉛構造、光学的異方性相の発達した組織、及び炭素粉の表面層での結晶子の配向が乱れた構造を有する炭素質材料を調製し、それを負極材料として使用するリチウム二次電池は、エネルギー密度が高く、初期効率が高く、且つ、サイクル特性の非常に優れた性能を発揮することが可能になる。

【0118】

【実施例】

【0119】

10 【実施例1】コールタールピッチから得られたピッチコークス塊を、振動ディスクミルを用いて一分間粉砕した。

【0120】粉砕後のピッチコークス粉末（平均粒度 $13\mu\text{m}$ ）に各ホウ素化合物を表1に示したホウ素換算量の割合で添加し、十分混合した後、毎分 10°C の速度で昇温し、 2900°C で一時間黒鉛化処理を施した。得られたピッチコークス粉末の結晶構造、組織、結晶表面での結晶子の配向状態の各指標、及びホウ素含有量は表1の通りである。

20 【0121】

【表1】

表1

試料No.	添加元素	添加量(wt%)	d(nm)	Lc(nm)	R(-)	CTE(E-6/°C)	焼成粉のB量(wt%)
1	B	2	0.3358	52	0.762	2.96	0.36
2	B	5	0.3354	68	0.820	2.77	0.43
3	B	10	0.3351	97	0.815	2.65	2.19
4	B	15	0.3350	>100	0.804	2.58	3.92
5	B	20	0.3348	>100	0.756	2.40	9.66
6	B ₂ O ₃	5	0.3361	46	0.715	2.79	0.25
7	B ₂ O ₃	10	0.3357	52	0.754	2.71	0.30
8	B ₂ O ₃	20	0.3348	83	0.788	2.48	2.50
9	B ₄ C	5	0.3352	>100	0.796	2.77	0.60
10	B ₄ C	20	0.3345	>100	0.813	2.45	10.66
11	H ₃ BO ₃	5	0.3359	51	0.705	2.78	0.30
12	H ₃ BO ₃	20	0.3347	>100	0.768	2.46	9.82

【0122】このようにして調製したピッチコークス粉末に、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末を5重量%加え、イソプロピルアルコールを用いて混練し、約0.1mm厚の電極シートを作成し、約10.53mgに切り出し（炭素材料に換算して10mg）、集電体であるNiメッシュに圧着することにより負極電極を作成した。

【0123】上記成型電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いた通称三極式セルを用いた。

※【0124】電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比で1:1混合）に LiPF_6 を 1mol/l の割合で溶解したものを用いた。

【0125】また、充放電試験に際しては、電位規制の下、充電、放電共に定電流（ 0.5mA/cm^2 ）で行なった。

【0126】電位範囲は0Vから1.0V（リチウム金属基準）とした。その電極特性の結果を表2に示す。

※50 【0127】

【表 2】

表 2

サンプルNo.	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)	
	1 回目	1 0 0 回目	1 回目	3 回目
1	308	295	87	100
2	342	320	91	100
3	337	311	87	99
4	308	286	84	99
5	298	263	81	99
6	336	318	88	100
7	315	292	88	99
8	335	311	87	99
9	330	308	89	99
10	278	250	79	99
11	303	286	86	100
12	331	310	89	99

【0128】炭素材への初期のリチウムドープにおいて、電解質の分解反応等の副反応が進行していると思われる 0.8V 近傍の電位平坦部分（プラトー）はほとんど観測されないため、初期充放電効率は非常に高くなり、3 サイクル目以降ほぼ 100% で安定に推移した。

【0129】また、放電容量も高く、充放電サイクルに伴う容量低下は小さく、非常に優れた電極性能を有していた。

【0130】

【実施例 2】実施例 1 で用いたのと同じピッチコークス * 30

* 粉末（平均粒度 13 μm ）に各ホウ素化合物を表 3 に示したホウ素換算量の割合で添加し、十分混合した後、毎分 10℃ の速度で昇温し、2500、2700、2900、3000℃ で一時間黒鉛化処理を施した。

【0131】得られたピッチコークス粉末の結晶構造、組織、結晶表面での結晶子の配向状態の各指標、及びホウ素含有量は表 3 の通りである。

【0132】

【表 3】

表 3

サンプル	添加元素	添加量(wt%)	HTT(°C)	d(nm)	Lc(nm)	R(-)	CTE(E-6/°C)	焼成粉のB量(wt%)
13	B	8	2500	0.3358	52	0.693	2.88	1.88
14	B	8	2700	0.3354	68	0.746	2.77	1.95
15	B	8	2900	0.3352	>100	0.798	2.69	2.03
16	B	8	3000	0.3350	>100	0.806	2.61	2.11
17	B ₂ O ₃	12	2500	0.3354	44	0.674	2.92	0.60
18	B ₂ O ₃	12	2700	0.3351	46	0.712	2.81	0.66
19	B ₂ O ₃	12	2900	0.3349	53	0.744	2.70	0.69
20	B ₂ O ₃	12	3000	0.3348	83	0.769	2.68	0.70
21	B ₄ C	10	2500	0.3354	>100	0.701	2.87	2.86
22	B ₄ C	10	2700	0.3350	>100	0.729	2.75	2.88
23	B ₄ C	10	2900	0.3345	>100	0.788	2.69	2.96
24	B ₄ C	10	3000	0.3345	>100	0.811	2.66	3.08
25	H ₃ BO ₃	10	2500	0.3361	42	0.612	2.94	0.20
26	H ₃ BO ₃	10	2700	0.3358	49	0.634	2.81	0.27
27	H ₃ BO ₃	10	2900	0.3357	52	0.687	2.72	0.31
28	H ₃ BO ₃	10	3000	0.3354	97	0.726	2.68	0.45

【0133】このようにして調製したピッチコークス粉末に、実施例1と同様の手法で電極シートを作成し、負極電極を作成した。

【0134】上記成型電極の単極での電極特性の評価方法は、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比で1：1混合）にLiClO₄ *

＊を1mol/lの割合で溶解したものを用いた以外は実施例1に準じて行なった。その電極特性の結果を表4に示す。

【0135】

【表4】

表4

サンプルNo.	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)	
	1回目	100回目	1回目	3回目
13	305	288	87	100
14	328	310	89	100
15	339	318	88	100
16	337	315	87	100
17	304	290	91	100
18	316	298	88	99
19	332	314	88	100
20	334	309	89	100
21	309	290	88	100
22	320	302	87	99
23	343	320	90	100
24	341	322	91	100
25	303	288	87	100
26	318	301	88	99
27	333	310	88	100
28	326	300	88	100

【0136】炭素材への初期のリチウムドーブにおいて、実施例1と同様電解質の分解反応等の副反応が進行していると思われる。8V近傍の電位平坦部分（プラトー）はほとんど観測されないため、初期充放電効率は非常に高く、3サイクル目以降ほぼ100%で安定に推移した。

【0137】また、放電容量も高く、充放電サイクルに伴う容量低下は小さく、優れた電極性能であった。

【0138】

【実施例3】実施例1のサンプル3、8、実施例2のサンプル22、27の炭素質材料を用いてコイン型電池（各々電池A、B、C、Dとする。）を作成し（電池のサイズ；外径20mm、厚さ2.3mm）、その電池特性を調べた。

【0139】負極は、各炭素粉末にインダーとしてポリフッ化ビニリデン粉末を5重量%加え、N-メチルピロリドンを用いて混合してスラリーを作成し、銅箔の上に約0.1mm厚になるように均一に塗布、乾燥することにより電極シートを作成し、このシートから直径約16mmφの円形に切り出すことにより負極電極を作成した。

【0140】一方、正極は、炭酸リチウムと炭酸コバルトから調製した LiCoO_2 を用い、この粉末にポリフッ化ビニリデン粉末を5重量%、ケッチェンブラックを *

* 5重量%加え、N-メチルピロリドンを用いて混合してスラリーを調製し、アルミ箔の上に均一に塗布、乾燥することにより電極シートを作成した。このシートから直径約16mmφの円形に切り出すことにより正極電極を作成した。

30 【0141】以上の正極電極、負極電極を用い、電解液としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比1：1混合）に LiBF_4 を1モル/リットルの濃度で溶解したものを用い、セパレーターにポリプロピレンの不織布を用いて簡易型コイン形状電池を作成し、端子電圧の放電下限電圧を3.0、充電上限電圧を4.2Vとした電位範囲で充放電試験を行なった。その試験結果を表5に示す。

【0142】どのコイン型電池においても、炭素負極の単極試験結果を非常に良く反映した結果となった。

40 【0143】即ち、初期の充放電サイクルにおいて、非常に高い充放電効率となり、5サイクル目にはほぼ100%となりその後も100%で推移した。

【0144】また、炭素材料の重量あたりの放電容量も高く、充放電サイクルに伴う容量低下は非常に小さく、優れた電極性能であった。

【0145】

【表5】

表5

電池No.	放電容量(mAh/g)※		充放電効率(%)	
	1回目	100回目	1回目	5回目
A	323	298	87	99
B	298	265	85	100
C	315	288	86	100
D	328	301	86	100

※炭素粉末1g当たりの放電容量を示す。

【0146】

【比較例1】実施例1で用いたのと同じピッチコークス粉末（平均粒度 $13\mu\text{m}$ ）を毎分 10°C の速度で昇温し、 2500 、 2700 、 2900 、 3000°C で一時間黒鉛化処理を施した。

【0147】得られたピッチコークス粉末の結晶構造、組織、結晶表面での結晶子の配向状態の各指標は表6の*

*通りである。

【0148】このようにして調製したピッチコークス粉末に、実施例1と同様の手法で電極シートを作成し、負極電極を作成した。

【0149】

【表6】

表6

黒鉛化温度($^\circ\text{C}$)	d(nm)	Lc(nm)	R(-)	CTE(E-6/ $^\circ\text{C}$)
2500	0.3412	21	0.593	3.58
2700	0.3388	28	0.427	3.36
2900	0.3376	31	0.286	3.20
3000	0.3373	37	0.234	3.09

【0150】このようにして調製した炭素繊維粉末を成型する際には、実施例1と同様の手法を用いた。また、充放電試験も実施例1に準じて行ない、その結果を表7に示す。

【0151】炭素粉末への初期のリチウムドーピングにおいて、 0.9V ～ 0.6V の長い電位平坦部分（プラトー）が観測されたことに加えて、リチウムドーピング後の開路状態までの電圧差が大きく材料中でのリチウムの拡散 ※

※が容易に進行しないため、充放電効率が非常に低い数値となった。

【0152】また、この充放電反応は5サイクル目以降によりやくはほぼ 100% に到達し、その後は 100% で推移した。しかし、放電容量は低く、充放電サイクルに伴う容量低下も大きかった。

【0153】

【表7】

表7

黒鉛化温度($^\circ\text{C}$)	放電容量(mAh/g)		充放電効率(%)	
	1回目	100回目	1回目	5回目
2500	215	89	38	99
2700	238	121	47	99
2900	251	165	59	100
3000	262	170	62	100

【0154】

【発明の効果】以上の説明からも明白なように、本発明のリチウム二次電池用炭素負極材料は、易黒鉛化性炭素材料の部類に属するピッチコークス粉末を黒鉛化触媒粉末の共存下で焼成したもので、通常の超高温熱処理では得られない高い黒鉛化度をもった結晶構造、光学的異方性相の発達した組織、及び炭素粉の結晶表面での黒鉛結晶子の配向が乱れた構造となるため、炭素材料中へのリ

★チウムのドーピング量即ち放電容量、リチウムの挿入—脱離の充放電効率、及び充放電の繰返しに対するサイクル安定性の高い粉末状炭素材料を提供することができる。

【0155】また、本発明のリチウム二次電池用炭素負極材料の製造方法は、炭素質粉末の黒鉛化に効果的である触媒を用い、且つ、その触媒の最適な添加量、熱処理方法等を選択して触媒としての機能を十分発揮させることにより、電極特性の優れた炭素材料を提供することの

可能な簡便、且つ、経済的な手法である。

フロントページの続き

(72)発明者 向井 幸一郎

川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株
式会社先端技術研究所内

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306495

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				D
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-148460	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月16日	(72) 発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	上原 真弓 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	山崎 幹也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘

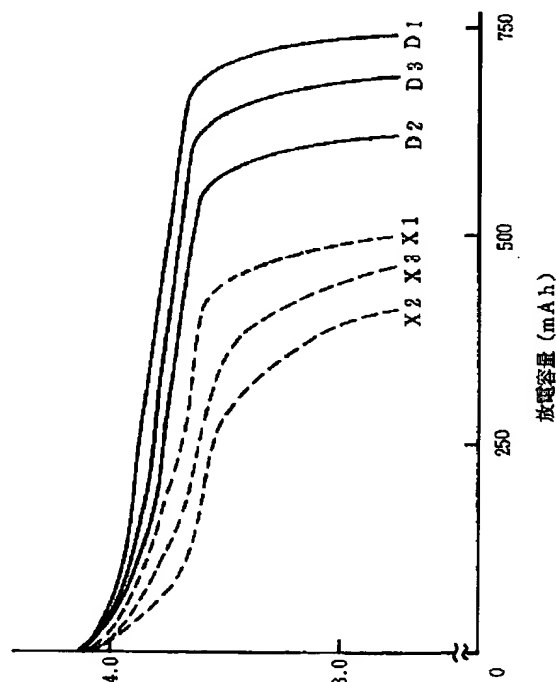
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極及びこれを備えた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【解決手段】本発明電極は、全炭素原子の0.01～0.1%がホウ素原子及び／又は窒素原子で置換された、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が150Å以上であり、且つ格子面(002)面の面間隔(d₀₀₂)が3.38Å以下である変性炭素材料をイオン吸蔵材として用いている。

【効果】本発明電極は負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きいので、これを非水電解質二次電池の負極として使用することにより、極めて高エネルギー密度な電池を得ることが可能となる。



(A) 図表

【特許請求の範囲】

【請求項1】全炭素原子の0.01～0.1%がホウ素原子及び／又は窒素原子で置換された、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が150Å以上であり、且つ格子面(002)面の面間隔(d₀₀₂)が3.38Å以下である変性炭素材料がイオン吸蔵材として用いられていることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】請求項1記載の非水電解質二次電池用負極を備えた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質二次電池用負極及びこれを備えた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池の負極材料として、従前の金属リチウムなどと異なり、充放電サイクルを繰り返しても内部短絡の原因となるデンドライトが電析する虞れが無い炭素材料が注目されている。而して、炭素材料の中でも、黒鉛などの結晶性の高い炭素材料については、単位重量当たりの容量が比較的大きく、非水電解質二次電池の高エネルギー密度化を達成する上で好適であることから、多くの研究がなされてきた。

【0003】しかしながら、完全な黒鉛型結晶構造を有する天然黒鉛の場合でも、理論上、その層間には、リチウムイオンは炭素原子6個に対して多くても1個の割合でしか挿入されないの(C₆Li)、単位重量当たりの容量は、最大でも372mAh/g(理論容量)である。このため、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい負極を得ることは困難であり、このことが非水電解質二次電池の高エネルギー密度化を阻む障壁となっていた。

【0004】したがって、本発明は、炭素材料を改良することにより、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい非水電解質二次電池用負極及びこれを備えた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】なお、以下に詳述する本発明における如く炭素原子の一部をホウ素原子及び／又は窒素原子で置換した変性炭素材料を負極材料として用いること自体は、Journal of Power Sources 55巻(1995年発行)127-130頁及び特開平7-235305号公報により従来公知である。しかし、これらは、負極の充放電効率を改善するべく変性炭素材料の使用を提案するものであり、これらに開示されているBC₃N、BC₇N、BC₁₀N等の変性炭素材料は、炭素原子の置換率が極めて高いものである。特に後者に開示されている変性炭素材料は、結晶性が極めて低いものである。このため、これらに開示の変性炭素材料の単位重量当たりの容量はいずれも小さく、これらを負極材料として使用することに

より、充放電効率の高い電池を得ることはできても、本発明が企図する高エネルギー密度な電池を得ることはできない。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解質二次電池用負極(本発明電極)においては、全炭素原子の0.01～0.1%がホウ素原子及び／又は窒素原子で置換された、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が150Å以上であり、且つ格子面(002)面の面間隔(d₀₀₂)が3.38Å以下である変性炭素材料がイオン吸蔵材として用いられている。また、本発明に係る非水電解質二次電池は、斯かる本発明電極を負極として用いたものである。

【0007】本発明における変性炭素材料は、例えば、ペレット状にした炭素材料(ターゲット)に、イオン注入装置を用いて、ホウ素イオン及び／又は窒素イオンを注入して、炭素原子(C)の所定量をホウ素原子(B)及び／又は窒素原子(N)で置換することにより得られる。

【0008】変性炭素材料のd₀₀₂及びLcが、それぞれ150Å以上、3.38Å以下に規制されるのは、d₀₀₂又はLcがこの範囲を外れる結晶性の低い変性炭素材料では、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい非水電解質二次電池用負極が得られないからである。ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率(全炭素原子のうち、ホウ素原子及び／又は窒素原子により置換された炭素原子の比率)が0.01～0.1%に規制されるのも、炭素原子の置換率がこの範囲を外れると負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい非水電解質二次電池用負極が得られないからである。

【0009】本発明電極をリチウム二次電池の負極として使用する場合は非水電解質の溶質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂及びLiSO₂(CF₃)₂、CF₃が例示され、また非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル及びこれらの混合物が例示されるが、特にこれらに限定されない。

【0010】また、本発明電極をリチウム二次電池の負極として使用する場合は正極活物質としては、LiCo

O_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiVO_2 及び LiNbO_2 が例示されるが、特にこれらに限定されない。

【0011】本発明電極の適用対象の代表例はリチウム二次電池の負極であるが、本発明電極は広く非水電解液二次電池の負極に適用可能であり、さらには固体電解質を使用した非水系二次電池の負極にも適用可能である。

【0012】本発明電極は、炭素原子の所定量がホウ素原子及び／又は窒素原子で置換され、且つ結晶性が比較的高い変性炭素材料を負極材料として用いているので、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい。この理由は定かでないが、ホウ素原子及び／又は窒素原子で炭素原子を所定量置換したことにより、結晶中の π 電子雲が乱されて結晶構造に歪みが生じ、その結果理論量より多量のイオンがランダムに結晶中に吸蔵及び放出されるようになるためと推察される。したがって、本発明電極を非水電解質二次電池の負極として使用することにより、極めて高エネルギー密度な電池を得ることが可能となる。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】（実験1）

〔正極の作製〕リチウム原料（炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ））とニッケル原料（炭酸ニッケル（ NiCO_3 ））及び／又はコバルト原料（炭酸コバルト（ CoCO_3 ））とを、所定の割合で混合し、 850°C で20時間焼成して、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 及び $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を得た。次いで、これらの複合酸化物を、石川式らいかい乳鉢中で粉碎して、平均粒径約 $5\mu\text{m}$ の正極活物質粉末を得た。

【0015】次いで、各正極活物質粉末90重量部と、導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部と、PVdF（ポリフッ化ビニリデン）5重量部のNMP（N-メチル-2-ピロリドン）溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法により正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、 150°C で2時間真空乾燥して、各面に厚さ $50\mu\text{m}$ の正極合剤層を有する極板を作製した。この極板を圧延して、帯状の正極を作製した。

【0016】〔負極の作製〕天然黒鉛粉末（ $L_c > 1000\text{\AA}$ 、 $d_{002} = 3.35\text{\AA}$ ）をペレット状にし、このペレット（ターゲット）に、イオン注入装置（ビームエネルギー： $30 \sim 400\text{eV}$ 、ビーム電流： $50 \sim 300\text{nA}$ ）を用いて、窒素イオンを注入して、全炭素原子の0.05%を窒素原子で置換した変性天然黒鉛を得た。炭素原子の置換率はイオンクロマトグラフィーにより定量した。次いで、この変性天然黒鉛を粉碎して、平

均粒径約 $20\mu\text{m}$ の変性天然黒鉛粉末を作製した。

【0017】次いで、この変性天然黒鉛粉末95重量部とPVdF5重量部のNMP溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法により負極集電体としての銅箔の両面に塗布し、 150°C で2時間真空乾燥して、各面に厚さ $50\mu\text{m}$ の負極合剤層を有する極板を作製した。この極板を圧延して、帯状の試験電極（本発明電極）を作製した。また、別途、変性していない天然黒鉛粉末（以下、「非変性天然黒鉛粉末」と称する）95重量部をそのまま負極材料として使用したこと以外は上記と同様にして、試験電極（比較電極）を作製した。

【0018】〔試験電池の組立〕上記の、正極及び負極を用いて、負極容量が正極容量よりも小さいAAサイズのリチウム二次電池（試験電池）を作製した。なお、セパレータとしてポリエチレン製の微多孔膜を、非水電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒に LiPF_6 を1モル／リットル溶かしたものを、それぞれ使用した。

20 【0019】〔充放電試験〕各試験電池を、 25°C にて、 200mA で4.1Vまで充電した後、 200mA で2.75Vまで放電して、それぞれの電池の放電特性を調べた。図1は、各電池の放電曲線を、縦軸に電圧（V）を、また横軸に放電容量（mAh）を、それぞれとって示したグラフである。図1中、D1（正極活物質： LiNiO_2 、負極材料：変性黒鉛粉末）、D2（正極活物質： LiCoO_2 、負極材料：変性黒鉛粉末）、D3（正極活物質： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、負極材料：変性黒鉛粉末）は本発明電極を使用した試験電池であり、X1（正極活物質： LiNiO_2 、負極材料：非変性黒鉛粉末）、X2（正極活物質： LiCoO_2 、負極材料：非変性黒鉛粉末）、X3（正極活物質： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 、負極材料：非変性黒鉛粉末）は比較電極を使用した試験電池である。

【0020】図1に示すように、試験電池D1、D2、D3は、それぞれ試験電池X1、X2、X3に比べて、放電容量が大きい。この事実から、正極活物質の種類を問わず、本発明電極は、比較電極に比べて、負極材料の単位重量当たりの容量が格段大きいことが分かる。

40 【0021】（実験2）

〔試験電極の作製〕実験1での負極の作製手順と同様にして、ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率が異なる種々の変性天然黒鉛粉末を作製し、次いでこれらを用いて試験電極（本発明電極）を作製した。ホウ素原子への炭素原子の置換率は原子吸光法により、また窒素原子への炭素原子の置換率は、実験1におけると同様、イオンクロマトグラフィーにより、それぞれ定量した。また、別途、非変性天然黒鉛粉末を使用した試験電極（比較電極）を作製した。

50 【0022】〔試験セルの組立〕上記の各試験電極と、

金属リチウム箔（対極）とを、ポリエチレン製の微多孔膜（セパレータ）を介して渦巻き状に巻回して渦巻電極体を作製し、これを金属リチウム板（参照極）とともに、容器に収納し、非水電解液を注液して、試験セルA 0～A 6, B 1～B 6, C 1～C 6を組み立てた。非水電解液は、実験1で用いたものと同じものを用いた。各試験セルに使用した変性天然黒鉛粉末の置換元素及び置換率を表1に示す。なお、試験セルC 1～C 6でのBとNとの原子比は、いずれも1：1である。

【0023】

【表1】

試験セル	置換元素	置換率（％）
A 0	無置換	0
A 1	B	0. 0 1
A 2	B	0. 0 2 5
A 3	B	0. 0 5
A 4	B	0. 0 7 5
A 5	B	0. 1 0
A 6	B	0. 1 1
B 1	N	0. 0 1
B 2	N	0. 0 2 5
B 3	N	0. 0 5
B 4	N	0. 0 7 5
B 5	N	0. 1 0
B 6	N	0. 1 1
C 1	B及びN	0. 0 1
C 2	B及びN	0. 0 2 5
C 3	B及びN	0. 0 5
C 4	B及びN	0. 0 7 5
C 5	B及びN	0. 1 0
C 6	B及びN	0. 1 1

* 【0024】〔充放電試験〕各試験セルを、25℃にて、電流密度0. 1 mA/cm²で0 Vまで充電した後、電流密度0. 1 mA/cm²で1 Vまで放電して、それぞれ試験セルの変性天然黒鉛粉末の単位重量当たりの放電容量を調べた。結果を図2に示す。図2は、ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率と負極材料の単位重量当たりの放電容量の関係を、縦軸に単位重量当たりの放電容量（mAh/g）を、また横軸に炭素の置換率（％）を、それぞれとって示したグラフである。図2中、□（A 1～A 6）は炭素原子をホウ素原子で置換した試験電極を用いた試験セル、○（B 1～B 6）は炭素原子を窒素原子で置換した試験電極を用いた試験セル、また△（C 1～C 6）は炭素原子をホウ素原子及び窒素原子（原子比1：1）で置換した試験電極を用いた試験セルである。

【0025】図2より、ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率が0. 01～0. 1％の場合に、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きい非水電解質二次電池用負極が得られることが分かる。

20 【0026】

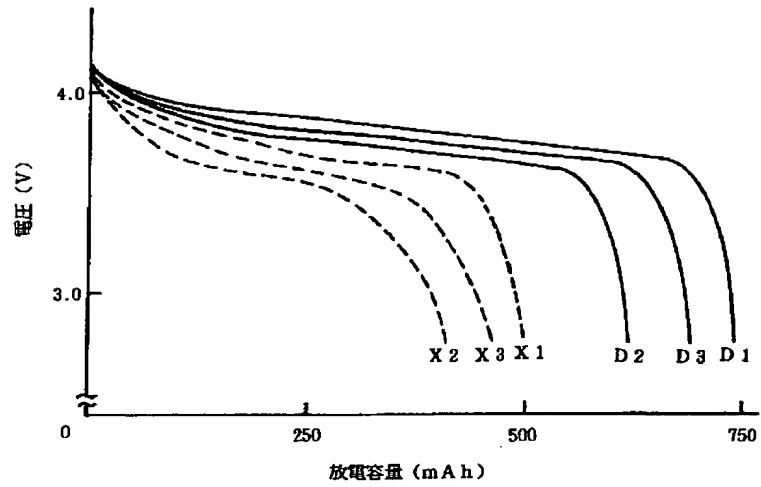
【発明の効果】本発明電極は、負極材料の単位重量当たりの容量が極めて大きいので、これを非水電解質二次電池の負極として使用することにより、極めて高エネルギー密度な電池を得ることが可能となる。

・【図面の簡単な説明】

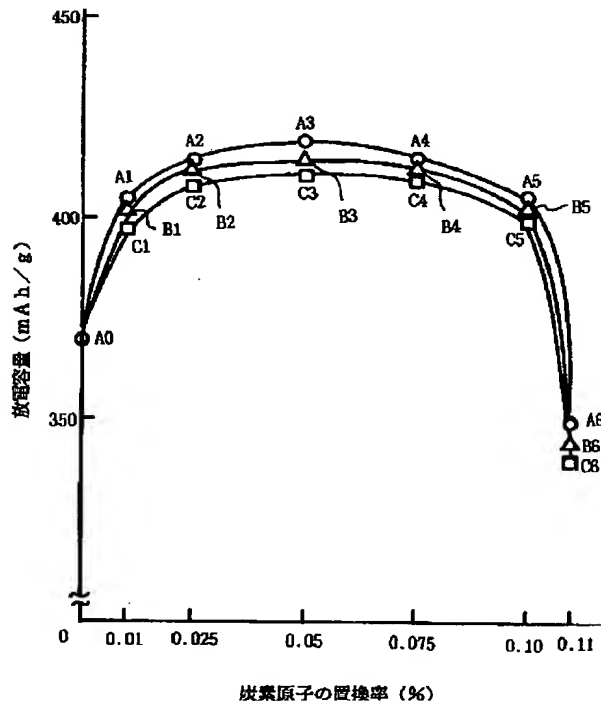
【図1】本発明電極を使用した電池及び比較電極を使用した電池の放電曲線を示したグラフである。

30 【図2】ホウ素原子及び／又は窒素原子による炭素原子の置換率と、負極材料の単位重量当たりの放電容量の関係を示したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

